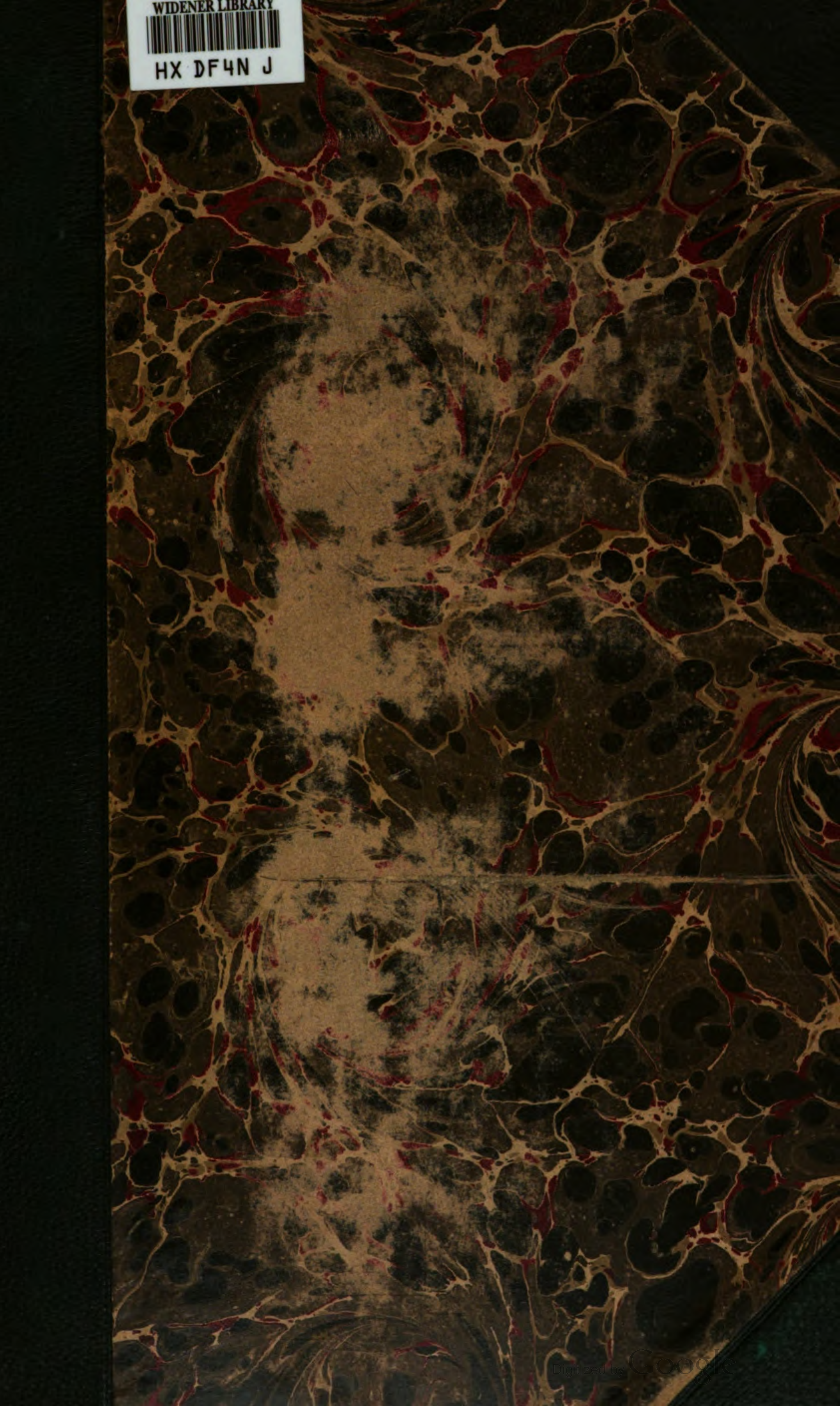
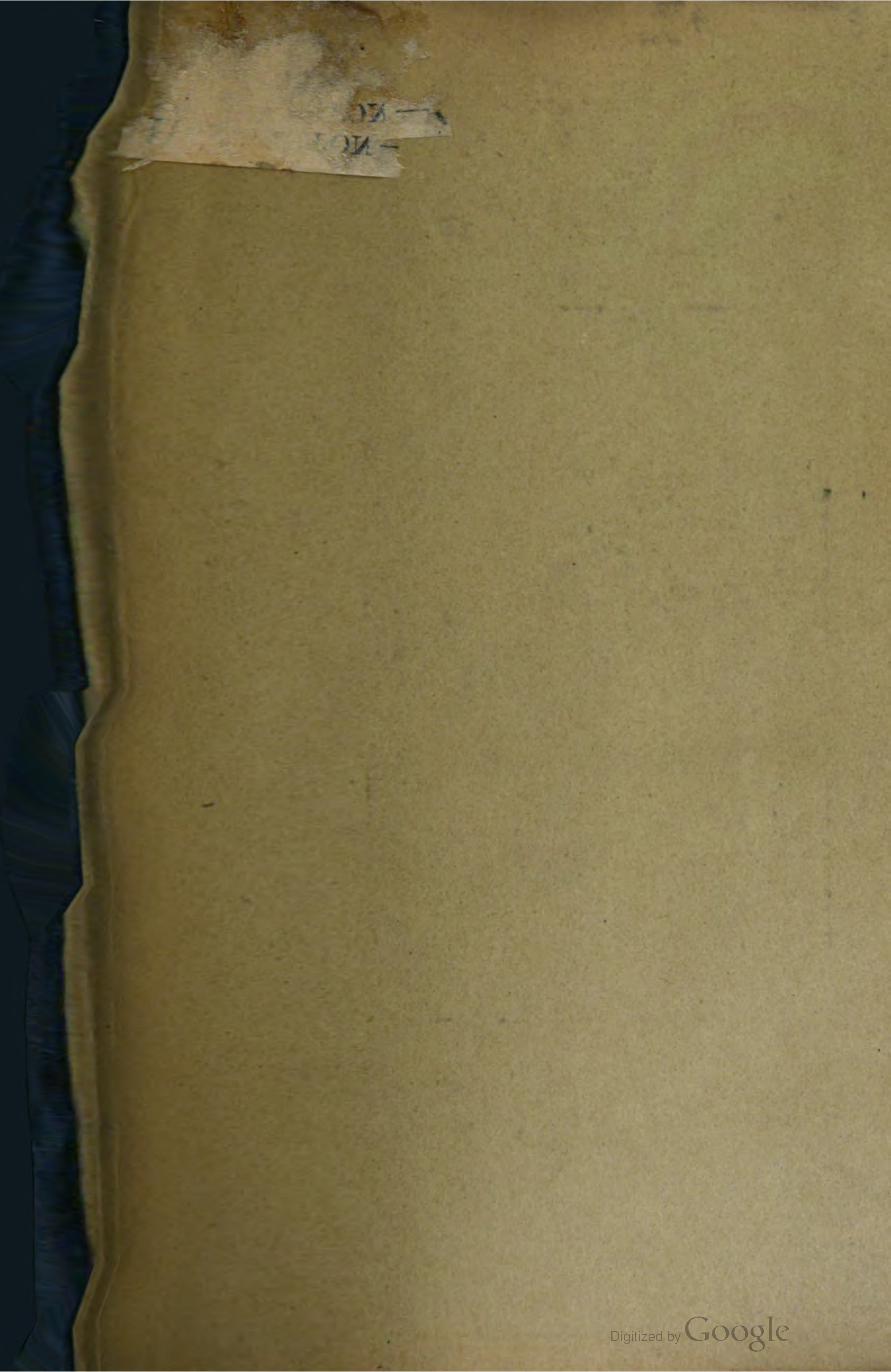




HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. Benedict, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger,
Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr Philipp, Prof. Dr. Schellbach,
Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

II. Band. 1. Theil.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1894.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhalts-Verzeichniss.

Stickstoff.

N; AG. 14,01; MG. 28,02; W. 3 und 5.

Geschichtliches. Seit Aristoteles galt die Luft als Element, erst gegen Mitte des 17. Jahrhundertes wurde sie als eine Mischung verschiedener Körper angesehen. Boyle erkannte schon 1674, dass einer dieser Körper bei der Athmung und Verbrennung weggenommen wird; die Absonderung des anderen Bestandtheiles, des N, gelang Rutherford 1772, indem er aus Luft, in der Thiere geathmet hatten, die sogen. fixe Luft, d. i. CO_2, durch Kalilauge entfernte; auch wurde die Irrespirabilität des Gases und die Unfähigkeit, Verbrennungen zu unterhalten, erkannt. Eingehendere Versuche über die Zusammensetzung der Luft machten Priestley, der 1772 den N durch Verbrennen von Kohle und Absorption des CO_2 durch Kalkwasser darstellte, Scheele, der ihn 1774 und 1775 mit Schwefelleber, feuchtem $Fe(OH)_2$, Fe und H_2O u. s. w. isolirte und sein geringeres SG. gegenüber Luft und O feststellte, sowie Lavoisier, der gelegentlich seiner Untersuchungen über O sich mit N beschäftigte. Priestley nannte den N 1775 phlogistisirte Luft, Scheele 1777 verdorbene Luft, Chaptal, nachdem er den N-Gehalt des Salpeter erkannt hatte, Nitrogène, Fourcroy wegen seines Vorkommens im NH_3 Alcaligène, Lavoisier wegen seiner Unfähigkeit, das Leben zu unterhalten, 1787 Azote. Die Zweifel an der einfachen Natur des N, die gegen 1800 ausgesprochen wurden, speziell die unrichtige Ansicht Girtanner's, der im N eine Verbindung von O und H annahm, wurden von den holländischen Chemikern, Berthollet u. a. widerlegt (Kopp, Gesch. 3. 188 bis 217).

Vorkommen. In der Luft, mit O, CO_2, Wasserdampf gemengt, beträgt der N-Gehalt 79 Vol.-%; die von H_2O absorbirte Luft ist ärmer, die im Eise und der Ackererde enthaltene Luft ist reicher an N als die Atmosphäre. In Form chemischer Verbindungen als Nitrate, Nitrite, Ammoniumsalze sehr verbreitet in der Natur, aber selten nur in grösseren Mengen; in den pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern; in sehr kleinen Mengen bis Spuren in einer grösseren Zahl von Gesteinen und Mineralien (Delesse, C. r. 51. 286; Davy und Hartley, Soc. 1876. 1. 137; 2. 237); in den Braun- und Steinkohlen. Ausser-

halb der Erde scheint N in der Sonnenatmosphäre enthalten zu sein (Young, Sill. [3] 4. 356; Draper, ib. [3] 14. 89).

Darstellung. Aus Luft durch Entziehen des O durch P, Schwefelalkalien, Schütteln mit Bleiamalgam, Eisenvitriol und KOH, auch anderen stark oxydabeln Substanzen. Durch Leiten eines langsamen Luftstromes über glühendes Cu (Dumas und Boussingault, C. r. 12. 1005; Bunsen, Gasom. Methoden, 1857. 153). Nach dieser Methode dargestellter N ist nicht ganz rein; es bedarf grosser Mengen glühenden Cu, und sobald die Schicht des gebildeten CuO einigermassen dick geworden ist, hört die O-Aufnahme auf, der N bleibt O-haltig. Harcourt und Lupton (A. P. [3] 11. 453) verwenden deshalb ein Gemenge von Luft und NH_3, indem sie Luft durch NH_3-Flüss. leiten; das durch den O der Luft gebildete CuO wird durch NH_3 fortwährend reduzirt, indem H_2O und N entstehen; das aus der Röhre mit Cu austretende Gas wird durch konz. H_2SO_4 vom gebildeten H_2O und etwa unzersetzt durchgegangenem NH_3 befreit. Der Prozess geht so lange fort, als NH_3 vorhanden ist. Nach Berthelot (Bl. [2] 13. 314) entzieht Cu bei Gegenwart von NH_3 schon bei gewöhnlicher T. der Luft den O, und genügt es, in ein Gefäss von 10 bis 15 l Inhalt 200 g Cu-Feile und NH_3-haltiges H_2O zu bringen, um nach 1 bis 2 Tagen allen O absorbirt zu haben; das rückständige Gas wird mit O-freiem H_2O verdrängt und mit konz. H_2SO_4 getrocknet. Statt Cu kann auch durch Reduktion dargestelltes, fein vertheiltes Fe benutzt werden; in Folge zurückgehaltener Feuchtigkeit ist der N leicht mit etwas H verunreinigt (Brunner, P. A. 27. 4). Ein Gemenge von 100 Vol. Luft und 42 Vol. H gibt über Platinschwamm geleitet N und H_2O, das durch konz. H_2SO_4 entfernt wird (Dumoulin, Inst. 1851. 11).

Von anderen Substanzen, die der Luft O entziehen, sind zu nennen: Pyrogallol in alkalischer Lsg. (Liebig, A. 77. 107), Lsg. von Cu_2Cl_2 in NH_3, von $Na_2S_2O_3$, eine Legirung von 2 Thln. K und 1 Thl. Na. Nach Flight (Ch. N. 45. 105) liefert nur das Durchleiten von Luft durch frischgefälltes $Fe(OH)_2$, das schon von Dupasquier empfohlen worden war, reinen N; alle anderen Substanzen lassen mindestens Spuren von O unabsorbirt.

Aus NH_3 und NH_4-Salzen. Beim Durchleiten von Cl durch NH_3-Lsg. entsteht mit O verunreinigter N (Anderson, Ch. N. 5. 246); wegen der Gefährlichkeit zur Darstellung grösserer Mengen von N ungeeignet (vergl. bei NCl_3). NH_4Cl in Stücken zu einer Lsg. von Chlorkalk gebracht; Chlorkalklsg. mit NH_3-Lsg. (Marchand, Journ. chim. méd. 10. 15), auch Chlorkalklsg. mit Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ gemischt (Calvert, C. r. 69. 706) geben schon bei gewöhnlicher T., besonders beim Erwärmen einen reichlichen Strom von N. Würfelchlorkalk und eine Mischung gleicher Thle. NH_3-Flüss. und H_2O können im Kipp'schen Apparate zur Entwickelung benutzt werden, und ist das Gas mit KOH und konz. H_2SO_4 zu waschen (Neumann, J. pr. 37. 342); das gleiche Gemisch ist zu erwärmen (Lunge, B. 20. 1480). $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (Levy, Pharm. Viertelj. 20. 137) oder ein Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und NH_4Cl zerfällt nach: $K_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl = 2KCl + Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$; das Gas ist mit Lsg. von $FeSO_4$ zu waschen (Ramon de Luna, A. ch. [3] 68. 183). Ein Gemenge von gleichen Thln.

$K_2Cr_2O_7$, NH_4NO_3 und $NaNO_3$ gibt beim Erhitzen reichlich N (Böttger, Jahrb. phys. Ver. Frankfurt 1876/77. 24).

NH_4NO_2 zerfällt beim Erhitzen geradeauf in $N_2 + 2H_2O$; doch benutzt man wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung des Salzes zweckmässig Gemenge von KNO_2 und NH_4Cl (Corenwinder, A. ch. [3] 26. 296; Knapp, J. pr. [2] 1. 428); ein Gemenge von gleichen Thln. KNO_2 und $(NH_4)_2SO_4$ mit einem Gemisch von 60 % H_2O und 40 % Glycerin am Rückflusskühler erw. gibt schon von unter 100° an einen regelmässigen Strom von N (Tichborne, Ch. N. 59. 171). Die Zersetzung von Nitroschwefelsäure mit $(NH_4)_2SO_4$ nach: $2SO_2(OH)(NO_2) + (NH_4)_2SO_4 = 3H_2SO_4 + 2H_2O + N_2$ liefert erst bei 160° N (Pelouze, A. ch. [3] 2. 49).

Andere Methoden: Reduktion von geschmolzenem $NH_4.NO_3$ mit Zn (Emmet, Sill. 18. 259), Erhitzen von 3 Thln. NH_4NO_3 mit 1 Thl. NH_4Cl und Entfernung des Cl aus dem Gasgemenge (Maumené, C. r. 33. 401), Zersetzung von 2 Thln. KNO_3 und 1 Thl. NH_4Cl (Soubeiran, J. Pharm. 13. 322).

Aller N, der unter Benutzung von Nitriten und Nitraten dargestellt ist, enthält N-O-Verbindungen in wechselnder Menge; durch Zusatz von konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ können dieselben in HNO_3 umgewandelt und, an K gebunden, zurückgehalten werden (Gibbs, B. 10. 1387); auch Waschen des Gases mit $KMnO_4$ ist zweckmässig (Tichborne l. c.).

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Galt bisher als nicht brennbar; nach Crookes (Ch. N. 65. 301) ist mit O gemischter N, wie er in der Atmosphäre vorliegt, unter gewissen Bedingungen brennbar; der Entflammungspunkt des N liegt höher als die bei seiner Verbrennung erzeugte T., wesshalb die Flamme nicht im Stande ist, das benachbarte Gas in Brand zu setzen, auch keine Entzündung der ganzen Atmosphäre zu veranlassen. Ein Strom von 65 Volts und 15 Ampères, durch die primäre Rolle eines Induktionsapparates bei 130maligem Wechsel in der Sekunde geschickt, liefert eine bogenförmige Flamme von brennendem N; die sekundären Pole, von denen dieselbe ausgeht, konnten bis auf 212 mm von einander entfernt werden; die Flamme kann leicht ausgeblasen, durch ein Wachskerzchen wieder entzündet werden; ihre T. ist etwas höher als die einer Löthrohrflamme, dünner Pt-Draht schmilzt darin leicht; das Spectrum ist schwach, kontinuirlich, ohne Streifen; das Verbrennungsprodukt ist N_2O_3. Ueber Oxydation des N durch Funken von hochgespannter Elektrizität, und das unter Druck erhältliche Maximum von 5 bis 10% Stickstoffoxyden aus Luft vergl. von Lepel (P. A. [2] 46. 319). N kann das Verbrennen anderer Körper nicht unterhalten, ist irrespirabel; reagirt nicht auf Lackmus. Bis 1878 galt N gleich anderen Gasen als nicht coërcibel. Cailletet (C. r. 85. 1270) erhielt durch Komprimiren von N bei +13° unter einem Drucke von 200 Atmosphären und rasche Aufhebung des Druckes eine Art Nebel, die wie eine zerstäubte, sogen. pulverisirte Flüss. erschien, sich von der Wand des Glasrohres, in dem die Expansion vorgenommen ward, zurückzog und schliesslich in der Axe der Röhre eine Säule bildete; Dauer der Erscheinung ca. 3 Sekunden. Wroblewski und Olszewski haben

1883 (C. r. 96. 1225) N zu einer sichtbaren Flüss. kondensirt. Bei —136° und 150 Atmosphären Druck entsteht noch kein flüss. N; wird aber der Druck langsam vermindert und nicht unter 50 Atmosphären gebracht, so kondensirt sich N als farblose Flüss. mit scharfem Meniskus; dieselbe verdampft rasch. Wird N unter Komprimiren durch sied. O abgekühlt, und dieser sodann mässig entspannt, so wird nach Wroblewski (C. r. 95. 1553) N fest und bildet Kryst. von merklicher Grösse; T. des Erstarrens, auf thermoelektrischem Wege bestimmt, ist nach Wroblewski (C. r. 98. 982) — 193,1°. Olszewski findet (C. r. 99. 133) folgende Werthe:

Kritischer Druck	35 Atm.		Kritische T.		—146,0°
„ „	31	„	„	„	—148,2°
„ „	17	„	„	„	—160,5°
„ „	1	„	„	„	—194,4°
„ „	Vakuum		„	„	—213,0°

und beobachtete Festwerden des flüss. N bei 60 mm und — 214°; bei weniger als 60 mm Druck erstarrt N als schneeartige Masse; bei 4 mm Druck wurde die niederste, bisher gemessene T. — 225° beobachtet (C. r. 100. 350).

Das SG. des N ist 0,968 (Dumas und Berzelius), 0,972 (Dumas und Boussingault), 0,9729 (Thomson), 0,9713 (Regnault), 0,972 (Leduc, C. r. 111. 262), nach einer späteren Bestimmung von Leduc (C. r. 113. 71, 186) 0,97203; jedoch wegen eines nachweislichen H-Gehaltes des aus Luft und glühendem Cu dargestellten Gases etwas zu niedrig. Aus der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft berechnetes SG. 0,9722, aus dem AG. berechnet 0,9674; 1 l wiegt bei 0° und 760 mm 1,256167 g (Regnault), im Meeresniveau bei 45° Breite 1,2574614 (Jolly, P. A. [2] 6. 536). Das SG. des flüss. N ist nach Wroblewski (C. r. 102. 1010) auf H_2O von 4° bezogen bei

T.	Druck in Atm.	SG.
—146,0°	38,45	0,4552
—153,7°	30,65	0,5842
—193,0°	1,00	0,8300
—202,0°	0,105	0,8660

nach Olszewski (P. A. [2] 31. 58) 0,885 bei —194,4°.

Der Ausdehnungskoëffizient des N-Gases ist nach Jolly (P. A. Jubelbd. 82) 0,0036677; der des flüss. N nach Wroblewski (C. r. 102. 1010) 0,031100 bei — 153,7°, 0,007536 bei —193,0°, 0,004619 bei — 202,0°.

Die Zusammendrückbarkeit, das Vol. bei 15° und 1 Atmosphäre = 1 gesetzt, ist bei 15° und

750	Atm.	0,002262	2000	Atm.	0,001613
1000	„	0,002032	2500	„	0,001515
1500	„	0,001763	3000	„	0,001446

Diese von Amagat (C. r. 107. 522) gefundenen, als vorläufige bezeichneten Werthe weichen von den vom älteren Natterer gefundenen beträchtlich ab.

In H_2O ist N nur wlösl.; nach Bunsen (Gasom. Methoden, 2. Aufl. 209) nimmt 1 Vol. H_2O auf: bei 4° 0,01843 Vol., bei 6,2° 0,01751 Vol., bei 12,6° 0,01520 Vol., bei 17,7° 0,01436 Vol., bei 23,7° 0,01392 Vol. N; entsprechend der Formel 0,020346 — 0,00053887 t + 0,000011156 t^2 für 0,76 m Druck und t°. Der Absorptionskoëffizient für 0° und 760 mm ist nach Petterson und Sonden (Ch. C. **1889**. 741) 19,53, nach Bunsen 16,1. Ueber Diffusion des N in H_2O und den Gehalt des H_2O an N in grossen Tiefen vergl. Duncan und Hoppe-Seyler (Zeitschr. phys. Chem. **17**. 146). Die Löslichkeit in Alk. ist nach Carius (A. **94**. 136) etwas grösser und beträgt bei

1,9°	0,12561 Vol.	14,6°	0,12148 Vol.
6,3°	0,12384 „	19,0°	0,12053 „
11,2°	0,12241 „	23,8°	0,11973 „

entsprechend 0,126338 — 0,000418 t + 0,000006 t^2.

Die spez. Wärme ist, die des gleichen Gewichtes $H_2O = 1$ gesetzt, 0,2438 (Regnault). Das At.-Vol. in organischen Verbindungen, wie Anilin, Toluidin, Dimethylanilin u. s. w. 0,7 (Ramsay, Ch. N. **43**. 43). Der Brechungsindex für weisses Licht ist 1,000319, das Dispersionsvermögen 0,2086 (Croullebois, A. ch. [4] **26**. 236). Ueber das Spectrum des N vergl. von Plücker und Hittorf, Wüllner, Angström und Thalén, Salet, Boisbaudran.

Das AG. wurde gefunden durch Umwandlung von $NaNO_3$ in NaCl 14,011, durch Umwandlung von NaCl in $NaNO_3$ 14,025 (Penny, Phil. Trans. **129**. 13); durch Fällung von Ag mit NH_4Cl 14,007 (Pelouze, C. r. **20**. 1097); durch Umwandlung von Ag in $AgNO_3$ 13,98, durch Fällung von KCl mit $AgNO_3$ 14,034, durch Fällen von Ag mit NH_4Cl 13,992 (Marignac, Berz. J. **24**. 44); durch Verbrennung von NH_3 und $(CN)_2$ 14,0 (Dumas, C. r. **45**. 709); aus dem SG. des N nach der Bestimmung von Dulong und Berzelius berechnet sich 14,16, aus dem SG. des O im Vergleiche mit Luft nach Regnault 14,056; Stas (Proport. und Atomgew., Leipzig 1867) erhielt 14,041 bis 14,046, als Mittel aller Versuche 14,044. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883) berechnen 14,01.

Die Atomwärme des dreiwerthigen N ist 7,7, des fünfwerthigen 4,3 (Buff, Suppl. **4**. 164); nach Tollinger (A. W. **61**. 319) ist dieselbe auch in verschiedenen NH_4-Salzen ungleich; 4,73 im NH_4Cl, 6,6 im NH_4NO_3; die Verschiedenheit ist nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen, sondern darauf, dass NH_4NO_3 einen niedrigeren S. und ebensolche Zersetzungs-T. besitzt; für NH_4Cl bei 20 bis 100° und für NH_4NO_3 bei —30° sind die respektiven Werthe nahezu gleich.

Die W. ist 3 und 5; in einigen Verbindungen vielleicht 1 (Blomstrand), auch 2 wie in NO. Die W. = 5 folgern V. Meyer und Lecco (B. **8**. 233) daraus, dass aus C_2H_5J und $NH(CH_3)_2$, wie aus CH_3J und $NH(C_2H_5)_2$ ein und dasselbe $N(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$ entsteht, und dieses durchaus nicht den Charakter einer Mol.-Verbindung besitzt. Vergl. auch Ladenburg (B. **10**. 43 und 1634). Auf $\overset{v}{N}$ sind alle NH_4-Verbindungen zu beziehen. Ueber die Form des N-At. vergl. Vaubel (Ch. C. **1892**. I. 267).

Die chemische Energie des N ist bei gewöhnlicher oder nur mässig

hoher T. sehr gering; Verbindungen können fast nur in statu nascendi erhalten werden. In Weissglut verbindet sich N mit B, Si (Schützenberger, C. r. **89.** 644); mit Ti (Deville und Caron, A. **101.** 360); Li (Ouvrard, C. r. **114.** 120); Sr, Ba (Maquenne, C. r. **114.** 25 und 220); Mg (Deville und Caron l. c.; Merz, B. **24.** 3940); Cr, Al (Mallet, A. **186.** 155), Hg (Garresheim, A. **195.** 373); durch den elektrischen Funken mit H, O; bei Gegenwart von H oder Wasserdampf auch mit C, wobei zuerst Acetylen und aus diesem mit N CNH entsteht (Berthelot, Bl. [2] **11.** 449); eine Methanflamme gibt in NH_3-haltiger Luft binnen einer Stunde Brennzeit deutliche CN-Reaktion durch Bildung von Berlinerblau (Lüdeking, A. **247.** 122).

Stickstoff und Wasserstoff.

Im freien Zustande oder in der Form von Salzen bekannt sind, nach steigendem Gehalte an H geordnet: N_3H Stickstoffwasserstoffsäure, N_2H_4 Hydrazin und NH_3 Ammoniak; mehr als fraglich ist N_2H_2 Imid; in Form von Derivaten existirt die höchst ges. Verbindung NH_5. Durch Einführung von Alkylradikalen in NH_4, Ammonium, ist die Gleichwerthigkeit der vier H-Atome bewiesen (V. Meyer und Lecco l. c.), ferner durch Vereinigung der NH_4-Gruppe mit einwerthigen Elementen und Säureresten die fünfwerthige Natur des N. Da die Gruppe NH_4 sich wie die einwerthigen Metalle verhält, so werden die NH_4-Salze bei den Alkalimetallen besprochen werden.

Stickstoffwasserstoffsäure.

N_3H; Konstitutionsformel: $\begin{array}{l}N\\ \Vert\\ N\end{array}\!\!>NH$; MG. 43,03; 100 Thle. enthalten 97,68 N, 2,32 H.

Von Curtius 1890 (B. **23.** 3023) entdeckt.

Darstellung. Durch Einwirkung von N_2O auf NH_2Na, das durch Ueberleiten von NH_3 über Na erhalten wird, entsteht nach: $NH_2Na + N_2O = NaN_3 + H_2O$ das Na-Salz der Säure; Ausbeute 50% der theoretischen. Ebenso verhalten sich NH_2K und $(NH_2)_2Zn$ (Wislicenus, B. **25.** 2084). Nach Thiele (Vers. deutscher Naturforscher und Aerzte **1891.** 82 und ausführlich A. **270.** 1) entsteht das Na-Salz aus Guanidin $C\begin{array}{l}-NH_2\\=NH\\-NH_2\end{array}$ durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren und Spaltung des asymmetrischen Produktes $C\begin{array}{l}-NH-N=N.NO_3\\=NH\\-NH_2\end{array}$ mit NaOH nach: $C\begin{array}{l}-NH.N=N.NO_3\\-NH\\-NH_2\end{array} = NH_2.CN + N_3H + HNO_3$ neben Cyanamid und Natriumnitrat. Durch Einwirkung von Hydrazin auf Ben-

zoylglykolsäure entstehen Benzoylhydrazin und Hydrazinessigsäure nach: $C_6H_5.CO.O.CH_2.COOH + 2N_2H_4 = C_6H_5.CO.HN-NH_2 + H_2N-NH.CH_2.COOH$; aus Benzoylhydrazin durch Essigsäure und $NaNO_2$ Nitrosobenzoylhydrazin $C_6H_5.CO.(NO)N.NH_2$, aus diesem durch spontane Abspaltung von H_2O Benzoylazoimid $C_6H_5.CO.N\langle{N \atop N}\|$, aus diesem durch NaOH benzoësaures Natrium und Stickstoffnatrium nach:

$$C_6H_5.CO.N\langle{N \atop N}\| + 2NaOH = C_6H_5.COONa + Na.N\langle{N \atop N}\| + H_2O.$$

Aus einer neuen Klasse von Körpern, die eine Kette von 3 At. N enthalten, so aus Diazohippuramid mit Anilin nach:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:N.OH + 2C_6H_5.NH_2$$
$$= C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5 + N_3H.NH_2.C_6H_5 + H_2O;$$

oder mit NH_3 nach: $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:NOH + 2NH_3$
$$= C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH_2 + N_3.NH_4 + H_2O$$
(Curtius, B. 24. 3341).

Aus Stickstoffnatrium oder analogen Verbindungen entwickelt H_2SO_4 freie N_3H.

Aus Hydrazinessigsäure entsteht durch $NaNO_2$ Azoimidoessigsäure $CH_3.COO.N\langle{N \atop N}\|$ und aus dieser durch Säuren freie N_3H, durch Alkalien das betreffende Salz. Das aus Phenylhydrazin mit N_2O_3 von Griess dargestellte Diazobenzolimid ist der lange schon bekannte Phenyläther der N_3H. Nölting und Grandmougin (Bl. [3] 6. 214) erhielten N_3H aus dem Dinitroprodukte desselben durch alkoholisches KOH nach: $C_6H_3(NO_2)_2.N\langle{N \atop N}\| + 2KOH = C_6H_3(NO_2)_2.OK + KN\langle{N \atop N}\| + H_2O$ neben Dinitrophenolkalium.

Eigenschaften. H_2O-freie N_3H ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüss. von unerträglichem Geruche, explodirt bei Berührung mit einem heissen Körper, mitunter selbst bei Zimmer-T. ohne jede Veranlassung mit beispielloser Heftigkeit unter glänzend blauer Lichterscheinung; Sied. 37°, mit H_2O und Alk. mischbar, löst sich in H_2O, die wässerige Lsg. liefert beim Fraktioniren ein unter 45° übergehendes Destillat, das 91% N_3H enthält, kein Hydrat ist, und dem durch $CaCl_2$ das H_2O völlig entzogen werden kann. Das Arbeiten mit der reinen N_3H ist sehr gefährlich; selbst 0,05 g genügten, um beim Einführen in die Barometerleere den Apparat zu Staub zu zerschmettern (Curtius und Radenhausen, J. pr. [2] 43. 207). Die wässerige Lsg. ätzt die Epidermis; das Gas hat einen furchtbar stechenden Geruch, verursacht selbst in verd. Zustande Schwindel, Kopfschmerz und heftige Entzündung der Schleimhäute. N_3H ist eine starke Säure, ähnlich der HCl; dem elektrischen Leitungsvermögen zufolge nach Versuchen von Ostwald (bei Curtius und Radenhausen l. c.) stärker als Eisessig; gibt mit NH_3 dicke Nebel von $(NH_4)N_3$, röthet Lackmus; eine 7%ige

Lsg. löst Mg, Zn, Cu, Al, Fe unter heftiger H-Entwickelung, die konz. Lsg. scheint sogar Ag und Au zu lösen. Die Bildungswärme für $N_3 + H + aq = N_3H$ gelöst $= -61,6$ Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. 113. 672).

N_3H ist giftig, bei Säugethieren treten Krämpfe, Lähmungserscheinungen, Herz- und Lungenlähmung ein; ein Kaninchen starb nach 0,03 g subcutan injicirtem N_3Na; verhältnissmässig resistent sind Sprosspilze; Wirkung auf Algen sehr langsam; bei diesen treten Granulationen ein, wie in Folge von NH_3; vielleicht erfolgt dabei ein Zerfall nach: $N_3H + H_2O = NH_3 + N_2O$; beim Kochen von N_3H mit Pt-Mohr entsteht thatsächlich ein indifferentes Gas (Löw, B. 24. 2947).

Curtius betrachtet die Verbindung als Azoimid; Mendelejeff (B. 23. 3464) als das Nitril des Diammoniumsalzes der o-Salpetersäure $ON(OH)(ONH_4)_2$.

Die Salze der N_3H, N-Metalle, sind den Chloriden in jeder Beziehung vergleichbar, N_3Ag und N_6Hg_2 sind unlösl., so dass N_3H durch $AgNO_3$ und $Hg_2(NO_3)_2$ quantitativ gefällt wird. Sie sind ebenfalls höchst explosibel, besonders heftig N_3Ag durch Erhitzen oder Schlag; die Salze mit Erdalkalimetallen explodiren weniger heftig. Bekannt sind bis jetzt folgende:

N_3Na, llösl., gut kryst., nicht regulär.

N_3NH_4, glänzende, grosse Prismen, S. 50°; unveränderlich beim Kochen mit H_2O, auch beim Sublimiren; verflüchtigt sich langsam schon bei Zimmer-T., entwickelt mit Mineralsäuren N_3H, erfährt keine Umwandlung wie $CNO(NH_4)$, was von Mendelejeff (l. c.) vermuthet worden war. Llösl. in sied. Alk., sehr explosibel. Die Bildungswärme für $N_3H\,aq + NH_3\,aq = N_3.NH_4 = + 8300$ cal. (Bach, O. 9. 241); für N_3H verd. $+ NH_3$ verd. $= + 8.2$ Cal.; für $N_4 + H_4 = N_3NH_4$ kryst. $= -25.3$ Cal.; für N_3NH_4 gelöst $= -32.3$ Cal.; die Verbrennungswärme für N_3NH_4 kryst. $+ O_2 = 2N_2 + 2H_2O$ bei konstantem Vol. $= + 163,8$ Cal., bei konstantem Drucke $= + 163,3$ Cal. (Berthelot und Matignon, l. c.).

N_6Ba, glänzende, harte Kryst., durch Neutralisiren von wässeriger Säure mit $Ba(OH)_2$; H_2O-frei, llösl. in H_2O, reagirt neutral, verpufft mit grünem Lichte. Die Bildungswärme für N_3H verd. $+ \frac{1}{2}$ BaO verd. $= + 10.0$ Cal. (Berthelot und Matignon, l. c.).

N_6Cu, sehr explosibler, rother Niederschlag.

N_3Ag, winzige Prismen, gegen 250° schmelzend, äusserst heftig mit grünem Lichte explodirend, unlösl. in H_2O und verd. Säuren, lösl. in konz. Säuren; wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 zerlegt, unempfindlich gegen Licht, lösl. in wässerigem NH_3, die Lsg. wird durch Kochen nicht reduzirt.

N_6Hg_2, weisser, krystall. Niederschlag, in H_2O unlösl., sehr explosibel, färbt sich mit NH_3 schwarz wie Hg_2Cl_2.

N_6Fe, unlösl., rother Niederschlag, sehr explosibel.

Imid.

Maumené Bl. [3] 4. 179) will nach seiner Théorie générale aus $PtCl_4.2NH_4Cl$ durch Zerfall in der Wärme nach: $PtCl_4.2NH_4Cl = Pt$

$+ 4HCl + 2NH.HCl$ salzsaures Imid erhalten haben, das aus wässerigen Lsgn. in rhombischen, sechsflächigen Kryst. anschiessen, sich mit Fe_2Cl_6 zu $Fe_2Cl_6 + 6NH.HCl$ vereinigen soll; freies $(NH)_2$ soll ein Gas sein. Da Curtius und Jay (J. pr. [2] **39.** 27) andeuten, dass beim Zerfalle des Hydrazinchlorhydrates $N_2H_4.HCl$ möglicherweise $(NH)_2$ entstehen kann, so ist die sonst wenig wahrscheinliche Mittheilung Maumené's hier zu erwähnen. Siehe auch Kolotow bei Konstitution des NH_3O.

Hydrazin.

Diamid.

N_2H_4; Konstitutionsformel: $H_2N—NH_2$. MG. 32,02; 100 Thle. enthalten 87,51 N, 12,49 H.

Geschichtliches. Von Curtius und Jay 1889 (J. pr. [2] **39.** 27) entdeckt und Hydrazin genannt, um an die nahen Beziehungen zu den organischen Hydrazinen $R.HN—NH_2$ zu erinnern.

Darstellung. Bei Zersetzung von Diazoessigsäure, resp. der aus ihr darstellbaren Triazoessigsäure $C_3H_6(N_6)(COOH)_3$ durch Erwärmen mit H_2O oder Mineralsäuren in Form der betreffenden Salze nach:

$$\underbrace{C_3H_3(N_6)(COOH)_3}_{\text{Triazoessigsäure}} + 6H_2O = \underbrace{3C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{3N_2H_4}_{\text{Hydrazin}} \text{ oder}$$

$$C_3H_3(N_6)(COOH)_3 + 6H_2O = 3CO_2 + \underbrace{3H.COOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{3N_2H_4}_{\text{Hydrazin}}$$

Curtius (J. pr. [2] **39.** 107) macht den Vorgang bei dieser Reaktion durch folgendes Schema anschaulich:

```
 COOH        COOH        COOH
  |           |           |
 CH + O2     CH + O2     CH + O2        COOH
 /  \        /  \        /  \       = 3  |      + 3N2H4.
N    N  =  N    N   =  N    N          COOH
||_______________________________||
+H2 +H2    +H2 +H2     +H2 +H2
```

Bei Zersetzung von Aethern der Triazoessigsäure wird fast ausschliesslich Oxalsäure, sonst CO_2 und Ameisensäure gebildet. Das Hydrazin wird entweder als ameisensaures Salz beim Kochen mit H_2O oder als Salz derjenigen Mineralsäure erhalten, mit der die Zerlegung der Triazoessigsäure vorgenommen wird. Weitere Bildungsarten: Reduktion des Diazoessigäthers mit Zn-Staub und Eisessig; dieselbe Reduktion mit Al- oder Zn-Feile in alkalischer Lsg. (Ausbeute gering); die Zersetzung der ihrer Konstitution nach noch unbekannten Additionsprodukte von Diazoessigäther mit den Aethern ungesättigter Säuren (Fumarsäure, Zimmtsäure) durch Kochen mit H_2O. Aus dem dem Paraldehyd entsprechenden Imidoprodukt $C_5H_{11}O_2.C{\overset{—H}{=NH}}$ entsteht durch N_2O_3 Nitrosamin $C_5H_{11}O_2.C{\overset{—H}{=N.NO}}$; dieses gibt, in ätherischer Lsg.

mit Zn-Staub und Eisessig reduzirt, Amidoparaldimin $C_5H_{11}O_2.C{\overset{-H}{=N.NH_2}}$, das durch verd. H_2SO_4 geradeauf in Paraldehyd und Hydrazinsulfat gespalten wird (Curtius und Jay, B. 23. 740).

Zur Darstellung von Hydrazinsulfat in grösseren Mengen wird die nicht umkrystallisirte, jedoch sehr reine, rohe Triazoessigsäure (245 g) mit H_2O (2 l) und reiner, konz. H_2SO_4 (300 g) auf dem Wasserbade gekocht, bis alles gelöst ist, sodann noch so lange gelinde erwärmt, bis die lebhafte Entwickelung von CO_2 beendet und das Maximum der Entfärbung der Flüss. erreicht ist. Beim Erkalten scheidet sich reines $N_2H_4.H_2SO_4$ in farblosen Krystallen ab, die über Glaswolle abgesaugt und mit kaltem H_2O gewaschen werden. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann eine weitere Menge Sulfat gewonnen werden, indess alles weitere darin enthaltene Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin $(C_6H_5.CH)_2N_2$ entzogen werden kann. Nach ein- bis zweimaligem Umkryst. kann diese Verbindung durch HCl oder H_2SO_4 zersetzt werden nach:

$$(C_6H_5.CH)_2N_2 + 2H_2O + H_2SO_4 = 2C_6H_5.COH + N_2H_4.H_2SO_4.$$

Mit H_2O kann der Benzaldehyd überdestillirt werden, der bleibende Rückstand enthält Hydrazinsulfat oder -chlorid als ganz reine Salze. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der berechneten. Zur Darstellung in grösserem Massstabe wird eine schwach saure Lsg. von Glycinester, $NH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, mit 1 Mol. Nitritlsg. vermischt, die ausgeschiedene, wesentlich aus Diazoessigester bestehende Flüss., ohne die Diazoverbindung zu isoliren, direkt durch Uebersättigen mit Alkali und Eintragen von Zn-Staub, Al-Spähnen oder ähnlichem zu hydrazoessigsaurem Alkali reduzirt, und dieses mit Mineralsäuren sofort in Glyoxylsäure $CH(OH)_2.COOH$ und Hydrazinsalze gespalten (Curtius und Jay, P. Bl. **12**. 989; D.R.P. 58751); auch aus Guanidin $C(NH)(NH_2)_2$, durch Nitriren, Amidiren und hydrolytische Spaltung des Amides nach: $CN_3H_4.NH_2.HCl + 3NaOH + H_2O = Na_2CO_3 + NaCl + 2NH_3 + N_2H_5.OH$; statt NaOH können BaO, SrO, CaO, Mineralsäuren, H_2O unter Druck mit oder ohne Alkali, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, Karbonate der alkalischen Erden benutzt werden (Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen; P. Bl. **12**. 1011; D.R.P. 59241).

Das freie Hydrazin ist noch nicht bekannt; höchst wahrscheinlich ist es ein Gas oder eine bei niedriger T. siedende Flüss.; nach Curtius und Schulz (J. pr. [2] **42**. 521) gelingt die Abscheidung von H_2O aus Hydrazinhydrat $N_2H_4.H_2O$ durch feingepulvertes BaO sehr schwierig, bei wiederholter Dest. über BaO wird nur etwas H_2O zurückgehalten.

Hydrazinhydrat $N_2H_4.H_2O$. Aus $N_2H_4.H_2SO_4$ durch Dest. mit wässerigem KOH in einem ganz aus Ag hergestellten Apparate; beim Mischen der beiden Substanzen tritt beträchtliche Erwärmung ein; mit den H_2O-Dämpfen geht nur wenig Hydrat über, sobald aber der Sied., 118,5°, erreicht ist, dest. alles Hydrat über. Lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüss., Sied. 118,5° bei 739,5 mm, SG. 1,0305 bei 21°, in geschlossenen Gefässen unverändert, von schwachem, höchst eigenthümlichem, an NH_3 erinnerndem Geruch, wirkt korrodirend, kochendes Hydrat greift sogar Glas an, schmeckt laugenhaft, hinterlässt auf der Zunge ein brennendes

Gefühl, verhält sich gegen die gewöhnlichen Indikatoren wie ein Alkali, nur bei Phenolphtaleïn ist der Farbenumschlag nicht scharf, hygroskopisch; zieht aus der Luft CO_2 an; mischt sich mit H_2O und Alk. in allen Verhältnissen, nicht mischbar mit Ae., $CHCl_3$, Benzol; im CO_2-Ae.-Brei erstarrt es zur blätterig-krystallinischen Masse, die noch unter -40^0 flüssig wird; obwohl es H_2O anzieht, sinkt es darin unter und mischt sich selbst nach Stunden nicht damit. MG. bei 100^0 im Vakuum ergibt $N_2H_4.H_2O = 50$; bei 170^0 unter Normaldruck die Hälfte, indem Dissociation in N_2H_4 und H_2O eintritt; in höherer T. wächst die Mol.-Grösse wieder, erreicht aber 50 nicht wieder; in wässeriger Lsg. annähernd 68, entsprechend $N_2H_4.2H_2O$. Für niedere Organismen ein heftiges Gift; das stärkste bekannte Reduktionsmittel; $PtCl_4$ wird in neutraler Lsg. zu Pt, in saurer Lsg. zu $PtCl_2$ reduzirt; alle leicht reduzirbaren Metalle schon in der Kälte. Aus Al-Salzen wird $Al_2(OH)_6$, aus R_2CrO_4 wird $Cr_2(OH)_6$ gefällt, mit Hg_2Cl_2 entsteht zuerst ein gelbes Doppelsalz, das schnell Hg abscheidet; Fe_2Cl_6 gibt in saurer Lsg. $FeCl_2$, $CuCl_2$ gibt Cu_2Cl_2; auf HgO oder Chinon getropft explodirt es. Vereinigt sich mit Aldehyden zu Azinen, auch mit Ketonen, Diketonen, β-Ketonsäureestern unter Austritt von H_2O. Die Hydrazine beeinflussen die rothen Blutkörperchen so, dass sie den Gaswechsel nicht mehr gut vermitteln, stören das Bewusstsein, setzen die Körper-T. herab, wirken schwach krampferregend, das Herz steht in Diastole still, der Tod erfolgt durch Herz- und Athmungslähmung (Walcott, Gibbs und Reichert, Am. **13**. 289).

Die Bildungswärme für N_2H_4 gelöst $= -9{,}5$ Cal. (berechnet); beim Uebergang in NH_3 werden nach: N_2H_4 verd. $= NH_3$ verd. $+ N + H + 25{,}75$ Cal., nach: N_2H_4 verd. $+ H_2 = 2NH_3$ verd. $+ 51{,}50$ Cal. entwickelt (Berthelot und Matignon, C. r. **113**. 672). Lösungswärme für $N_2H_5.OH + aq = + 19{,}19$ Cal. (Bach, O. 9. 241).

Hydrazinsalze. Durch Neutralisiren der betreffenden Säure mit $N_2H_4.H_2O$ entstehen vorwiegend Salze mit 2 Mol. Säure, llösl. in H_2O, fast unlösl. in Alk., regulär kryst., im polarisirten Lichte isotrop. Durch Einwirkung der freien Halogene auf Alk.-Lsg. des Hydrates unter Entwickelung von N und Bildung von HR entstehen Salze mit 1 Mol. Säure, llösl. in H_2O und warmem Alk. (Curtius und Schulz l. c.).

Hydrazindichlorid $N_2H_4.2HCl$ von Curtius (l. c.) und Curtius und Jay (l. c.) schon dargestellt, entsteht nach beiden Methoden; glasglänzende, reguläre Octaëder; zieht mit Begierde H_2O an; S. 198^0.

Die Bildungswärme für $N_2H_5.OH,aq + 2HCl,aq = N_2H_5Cl.HCl = + 9600$ cal., für Bildung aus den Elementen berechnet $= 92300$ cal. (Bach l. c.); für N_2H_4 gelöst $+ 2HCl$ gelöst $= N_2H_4.2HCl$ gelöst $= + 10{,}4$ Cal. (Berthelot und Matignon l. c.). Die Lösungswärme für $N_2H_5Cl.HCl + aq = - 6201$ cal. (Bach).

Hydrazindibromid $N_2H_4.2HBr$ durch Eindampfen von Hydrat mit HBr; durch Zersetzung von Benzalazin $\begin{matrix} N = CH.C_6H_5 \\ | \\ N = CH.C_6H_5 \end{matrix}$ mit HBr; durch Eindampfen von $N_2H_4.HBr$ mit HBr; S. 195^0.

Hydrazindijodid $N_2H_4.2HJ$ entsteht nur aus Benzalazin mit rauchender HJ; sehr hygroskopisch, färbt sich am Lichte braun, S. 220^0.

Hydrazindifluorid $N_2H_4.2HFl$, S. 105^0, unzersetzt sublimirbar.

Hydrazinsulfat $N_2H_4.H_2SO_4$ kryst. H_2O-frei in dicken, glänzenden Tafeln, langen, dünnen Prismen, prächtigen rhombischen, von Oebbeke gemessenen Kryst. (Curtius und Schulz); llösl. in heissem, schwerlösl. in kaltem H_2O, unlösl. in Alk., S. 254°; beim Schmelzen wird Gas entwickelt und werden $(NH_4)_2SO_3$, SO_2, H_2S und grosse Mengen von S gebildet. Wegen der Schwerlöslichkeit zur Abscheidung von N_2H_4 aus Salzgemischen geeignet.

Die Bildungswärme für $N_2H_5.OH$ aq + H_2SO_4 aq = $N_2H_5.HSO_4$ = + 11300 cal.; aus den Elementen berechnet = + 221100 cal. (Bach l. c.); für N_2H_4 gelöst + H_2SO_4 gelöst = $N_2H_4.H_2SO_4$ kryst. = +36,0 Cal.; für S kryst. + O_4 + H_6 + N_2 = $N_2H_4.H_2SO_4$ kryst. = + 220,3 Cal. (Berthelot und Matignon l. c.). Die Lösungswärme für $N_2H_5.HSO_4$ + aq = — 8527 cal. (Bach). Die Verbrennungswärme für $N_2H_4.H_2SO_4$ + O_2 + H_2O = N_2 + H_2SO_4 verd. + $2H_2O$ = + 127,7 Cal. (Berthelot und Matignon).

Karbonat und Nitrat von Curtius und Jay (l. c.) wohl beobachtet, aber nicht näher untersucht.

Hydrazinmonochlorid $N_2H_4.HCl$, bis jetzt nur durch Erhitzen des Dichlorids auf 160° erhalten; lange Nadeln vom S. 89; durch Schmelzen als klare, glasartige Masse.

Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet zu 52200 cal.; die Lösungswärme für N_2H_5Cl + aq = — 5440 cal. (Bach l. c.).

Hydrazinmonobromid $N_2H_4.HBr$ aus in $CHCl_3$ suspendirtem Hydrate mit Br unter lebhafter Entwickelung von N; weisse kryst. Masse, S. 80°, anisotrop.

Hydrazinmonojodid $N_2H_4.HJ$ durch Zusatz von alkoholischer Lsg. von J zur alkoholischen Lsg. des Hydrats unter Entwickelung von N; Bildung erfolgt quantitativ nach: $5N_2H_4.H_2O + 4J = 4N_2H_4.HJ + 5H_2O + N_2$, kann zur volumetrischen Bestimmung dienen; lange, farblose Prismen, S. 127°, darüber hinaus erfolgt äusserst lebhafte Verpuffung.

Trihydrazindijodhydrat $N_6H_{12}.2HJ$ auf Zusatz von soviel J zu einer Lsg. von Hydrat in wenig Alk., bis reichliche Ausscheidung von Kryst. erfolgt; llösl. in H_2O; kryst. aus Alk. in grossen, weissen Nadeln, S. 90°, optisch zweiaxig, durch Eindampfen mit HJ entsteht nach $N_6H_{12}.2HJ + HJ = 3N_2H_4.HJ$; Ueberführung in Dijodid nicht gelungen.

Die Bildungswärme für das Monosulfat $(N_2H_5)_2SO_4$ berechnet sich zu 230300 cal.; die Neutralisationswärme für $N_2H_5.OH$ aq + $^1/_2$ H_2SO_4 aq = $N_2H_5\frac{SO_4}{2}$ gefunden = + 11200 cal.; für das Nitrit berechnet sich die Bildungswärme für $N_2H_5.NO_2$ = + 56700 cal.; die Bildungswärme des Nitrates für $N_2H_5.OH$ aq + HNO_3 gefunden = + 9700 cal. (Bach).

Die MG.-Bestimmung durch Gefrierpunkts-Erniedrigung des H_2O ergibt für Monohalogenide $\frac{N_2H_4.HR}{2}$; für Trihydrazindijodid $\frac{N_6H_{12}.2HJ}{5}$, was Spaltung in 3 Mol. $N_2H_4.H_2O$ und 2 Mol. HJ entspricht; für $N_2H_4.2HFl$ die halbe Molekulargrösse, für die übrigen

Dihalogenide den vierten Theil des MG., was einer Spaltung in 2 Mol. NH_3 und 2 At. Halogen gleichkommt.

Die Konstitution des Hydrates und der Salze kann durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$1.\ \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH_2.H(OH) \end{array} \quad 2.\ \begin{array}{l} NH_2.H \\ | \\ NH_2.OH \end{array} \quad 3.\ \begin{array}{l} NH_2.O \\ | \\ NH_2.H_2 \end{array} \quad 4.\ O{<}\begin{array}{l} NH_2.H \\ NH_2.H \end{array}$$

die Monohalogenide können nur auf 1 oder 2, die Dihalogenide nur auf 3 oder auf eine symmetrische Formel $HR.H_2N-NH_2.RH$ bezogen werden; das Trihydrazindijodhydrat entspricht keiner der Formeln (Curtius und Schulz); am wahrscheinlichsten ist die Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ NH_3(OH) \end{array}$$ (Bach l. c.).

Ammoniak.

NH_3; MG. 17,01; 100 Thle. enthalten 82,36 N, 17,64 H.

Geschichtliches. Basilius Valentinus (15. Jahrh.) behandelte Salmiak mit CaO, erwähnt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste; erst Kunckel machte in seinem 1716 gedruckten Laboratorium chymicum auf das caustische NH_3 aufmerksam und verglich es mit Aetzlauge; in seinen Anmerkungen von den Principiis chymicis (1677) erwähnt er des weissen Nebels, durch den sich NH_3 zu erkennen gibt, wenn man eine Säure nahe bringt. Obwohl die gleiche Beobachtung von Anderen gegen Ende des 17. Jahrh. auch gemacht wurde, datirt die Kenntniss des NH_3-Gases erst seit Priestley, der es über Hg auffing und alcaline air nannte; auch die Zersetzung durch fortgesetzt hindurchschlagende Funken, die dabei auftretende Vol.-Vergrösserung und das sich bildende brennbare Gas wurden 1774 von ihm beschrieben. Scheele erkannte 1777 den N-Gehalt des NH_3; die richtige Zusammensetzung fand Berthollet 1785. Davy wollte 1807 O darin gefunden haben; Berzelius und Davy folgerten dies 1808 besonders aus der Bildung des Ammoniumamalgams; Gay-Lussac und Thénard widersprachen dem auf Grund desselben Experimentes mit Bestimmtheit; erst 1820 trat Berzelius der Ansicht bei, dass der N ein Element, das NH_3 somit O-frei sei (Kopp, Gesch. Bd. III, 245 ff.). Der Name Ammoniak wurde an Stelle des bis dahin gebräuchlichen Alcali volatile salis ammoniaci von Bergman 1782 und den französischen Antiphlogistikern eingeführt.

Vorkommen. In fester Form als NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ in der Nähe von thätigen Vulkanen, am Hekla (Bunsen, A. **62.** 8 und **65.** 70), am Vesuv (Scacchi, Ann. mineral. [4] **17.** 323; Ranieri, A. **104.** 338); besonders an Stellen, wo der Lavastrom über Wiesenland gegangen, die Vegetation dadurch zerstört wurde. Bunsen nimmt die Bildung von NH_4-Salzen durch Aufnahme von NH_3 aus der Luft durch mit Säuren durchtränkte Tuffmassen an; nach Palmieri (C. r. **64.** 668) sind die Schlacken am Gipfel und Krater des Vesuvs auf solchem Wege NH_4-salzhaltig geworden. Nach S. von Waltershausen (Phys.-geogr. Skizze von Island, Göttingen 1847), Deville (Bl. géol. [2] **14.** 263),

Daubeny (Phil. Mag. [4] 5. 733) ist die Bildung des NH_4Cl aus HCl und Stickstoffmetallen wahrscheinlich. Auch in der Umgebung von in Brand gerathenen Kohlenlagern finden sich NH_4-Salze (Glaser, Kastn. Arch. **14**. 69, für den brennenden Berg bei Duttweiler; Blondeau, C. r. **29**. 405, für das Vorkommen bei Cransac). In den Borsäure-Fumarolen am Monte Cerboli in Toskana findet sich freies NH_3, auch $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2B_2O_7$ (Schmidt, A. **98**. 273; Popp, Spl. **8**. 1), deren Entstehung aus NB nach Deville und Wöhler (A. **105**. 71), auch Popp (l. c.) wahrscheinlich ist. Das Steinsalz von Hall in Tyrol, von Rosenheim, Friedrichshall, Orb, Kissingen und Dürkheim enthält NH_4Cl (Vogel, J. pr. **2**. 290); NH_4-Alaun findet sich in Tschermig, Böhmen; $NH_4.HCO_3$, $Na_2(NH_4)PO_4$ unter den Zersetzungsprodukten des Guanos; $Mg(NH_4)PO_4$ in mit Harn getränktem Boden. Die Ackererde, Thone und andere poröse Körper enthalten NH_4-Salze, die aus den atmosphärischen Niederschlägen hineingelangen. Im Regenwasser findet sich überwiegend Karbonat, nur ein kleiner Theil ist NH_4NO_2 (Schöyen, Fr. **2**. 330). Ueber den Gehalt der Atmosphäre und des Regenwassers an NH_4-Salzen siehe bei atmosphärischer Luft. Ueber Vorkommen in den Pflanzen vergl. Pleischl (Zeitschr. Phys. Math. **2**. 156), E. Schulze und H. Schulze (Henneberg's J.-B. 1867 und 1868, 544), Liebig (Chem. in Anwendung auf Agrikultur 1862. **1**. 66), Hosaeus (A. P. [2] **122**. 198 und **127**. 237), Reichardt (ib. [2] **122**. 193). Die Exspirationsluft des Menschen enthält höchst geringe Spuren NH_3 (Thiry, Kühne's phys. Chem., Leipzig 1868. 447); der Harn der Vögel und Reptilien besteht der Hauptsache nach aus saurem NH_4-Urat, der Harn der Säugethiere enthält nur kleine Mengen dieses Salzes (Heintz, A. **55**. 45; Neubauer, J. pr. **64**. 177).

Bildung und Darstellung. a) Aus den Elementen. Synthetisch entsteht NH_3 aus einem Gemische von 1 Vol. N und 3 Vol. H durch hindurchschlagende elektrische Funken (Morren, C. r. **48**. 342; Perrot, ib. **49**. 204; Chabrier, ib. **75**. 484); auch dunkele Entladungen wirken ebenso (Donkin, Lond. R. Soc. Proc. **81**. 281); aus einem Gemenge von HCl, N und H entsteht NH_4Cl (Deville, C. r. **60**. 317); beim Verbrennen von N und O enthaltendem H, von N-freien organischen Substanzen in Luft entsteht NH_4NO_2 (vergl. HNO_2); ebenso bei der Elektrolyse von lufthaltigem H_2O, beim Durchleiten von O_3-haltiger Luft durch H_2O; auch beim Verdunsten von H_2O und Verdichtung von H_2O-Dampf (Schönbein, J. pr. **41**. 225; **70**. 129; **81**. 265; **84**. 244; A. **124**. 1; J. pr. **88**. 460; **105**. 206). Direkte Vereinigung von N und in Cu occludirtem H, von N und H beim Leiten über dunkelroth glühenden Pt-Schwamm, wie diese von Johnson (Ch. N. **43**. 42 und 288) behauptet werde, findet nicht statt (Baker, Ch. N. **48**. 187; auch schon Kuhlmann, A. **29**. 272 und **39**. 319); die Bildung beruht auf Reduktion von N-O-Verbindungen durch H (vergl. auch Williams und Ramsay, Ch. N. **54**. 9). Ebenso sind Druck von 50 Atm. (Laroche, Schw. **1**. 123 und 172) und Wärme ohne Wirkung; die angebliche Bildung aus N und H beim Ueberleiten des Gemenges über glühenden Natronkalk mit oder ohne Kienruss, oder über ein solches von verkohltem Weinstein und CaO ist gleichfalls nur auf Beobachtungsfehler zurückzuführen (Will, A. **45**. 95; Weinmann,

B. **8**. 976). Die von Mulder (J. **1850**. 290) beobachtete Bildung beim Zusammentreffen von Luft und H_2S mit Bimsstein oder Holzkohle bei 30 bis 40° ist von Fleitmann (A. **76**. 127) nicht bestätigt worden; beim Leiten eines Gemenges von N, H_2O-Dampf und CO über CaO bei Dunkel- bis Hellrothglut bildet sich eine geringe Menge, ca. 5 g, aus 500 l Luft (Fleck, Bolley's Handb. chem. Technol. II, 2. 48).

b) Aus N-O-Verbindungen. Dieselben geben mit H gemischt beim Leiten über Pt-Schwamm theils schon bei gewöhnlicher T., theils in höherer T. NH_3; NO reagirt in der Kälte (Dulong und Thénard; Kuhlmann l. c.), nur in der Wärme (Döbereiner); der Pt-Schwamm geräth dabei ins Glühen (Hare, J. Pharm. **24**. 146). In einem Gemische von NO oder NO_2 und H erh. sich Pt-Schwamm zum Glühen, und unter Explosion erfolgt Bildung von NH_3; mit HNO_3-Dämpfen gemischter H bringt beim Erwärmen, nicht in der Kälte Pt-Schwamm zum Glühen und dabei entsteht NH_3 (Kuhlmann, A. **29**. 284). Wie Pt-Schwamm verhält sich erh. Fe_2O_3, Bimsstein, weniger energisch ZnO, CuO, SnO_2 (Reiset, C. r. **15**. 162).

H in statu nascendi, auch andere reduzirend wirkende Körper, führen N-O-Verbindungen in NH_3 über. Feuchtes NO über glühende Fe-Feile (Milner, Cr. A. 1795. **1**. 554), NO und H_2S über erh. Natronkalk (Ville, A. ch. [3] **46**. 320) geleitet, KNO_3 mit KOH und Zn geschmolzen (Faraday), KNO_3 mit KOH und Fe-Feile erh. (Döbereiner), KNO_3 mit Na_2S auf 154° erh., geben NH_3; NO mit Dämpfen von C_2H_4, C_2H_6O und anderen organischen Verbindungen über erh. Pt-Schwamm geleitet, gibt neben anderen Produkten NH_4CN (Kuhlmann); KNO_3 mit Gummi (Vauquelin), mit Weinstein (Pagenstecher, N. Tr. 3, **1**. 470) erh. gibt gleichfalls NH_3, doch wird nicht aller N in NH_3 übergeführt (Varrentrapp und Will, A. **39**. 294). NO mit feuchtem Fe oder Zn, H_2S, Sulfiden zusammengebracht gibt NH_3 und N_2O (Kirwan, Priestley, Austin, Davy); von konz. HJ wird unter Abscheidung von J NH_3 gebildet (Chapman, Soc. [2] **5**. 166). HNO_2 und HNO_3 werden in saurer Lsg. zu NH_3 reduzirt durch H_2S (Johnston, New Edinb. Journ. **6**. 65; Millon, J. Pharm. **29**. 179), durch Sn (Priestley), durch Zn, Cd, Fe (Austin; Bischof, Schw. **56**. 125; Fabbroni, Scher. J. **8**. 323; Kuhlmann, A. **27**. 37); $Cu(NO_3)_2$ durch Zn, Fe (Austin), $AgNO_3$ durch Fe (Wetzlar, Schw. **50**. 130). Beim Lösen von Sn, Zn, Fe in einem Gemenge von HNO_3 und H_2SO_4 bildet sich NH_4-Salz ohne Gasentwickelung (Mitscherlich; Daniell); ebenso aus KNO_3, Zn und verd. H_2SO_4 oder HCl (Kuhlmann); aus Nitraten bei Gegenwart von H_2SO_4 durch $Sn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, Sb_2S_3, K_2S, FeS, $FeSO_4$ (Kuhlmann). Alle Reduktionen in saurer Lsg. führen nicht den ganzen N in NH_3 über, wenigstens nicht unter normalem Drucke; durch $SnCl_2$ in HCl-Lsg. wird NO_3H bei 170° vollständig in NH_3 übergeführt (Pugh, Soc. **12**. 35); mit Zn und H_2SO_4 wird wahrscheinlich etwas Hydroxylamin NH_3O gebildet (Pavesi, B. **3**. 914), aus NO mit Zn und HCl nicht (Ludwig und Hein, B. **2**. 671). In alkalischen Lsgn. erfolgt vollständige Reduktion zu NH_3 durch Zn in Kontakt mit Fe (Döbereiner, J. pr. **15**. 318), auch durch ein Gemenge von Zn- und Fe-Feile (Wolf, Ch. C. **1862**. 379; Harcourt, Soc. **15**. 381); durch alkalische Lsg. von As_2S_3 beim Erwärmen (Kuhlmann), durch Zn, Zn und Pt, Al, Na-Amalgam (Schulze, J. **1861**. 835).

c) Aus N-haltigen organischen Substanzen. Bei der durch Mikroorganismen eingeleiteten Fäulniss, vor allem aber bei der Verwesung (Mineralisirung) der Fäulnissprodukte entstehen NH_3 und NH_4-Salze. Bei der trockenen Dest. der Kohle und Eiweisskörper NH_3 neben einer grösseren Zahl N-haltiger Basen. Bei der Dest. aller N-haltigen Körper mit Ausnahme der NO_3H, NO_2-haltigen mit Natronkalk wird der gesammte N als NH_3 entwickelt; bei hinreichendem Alkali und genügend hoher T. auch aus Cyan-Verbindungen (Varrentrapp und Will, A. 39. 266). Konz. HJ in grossem Ueberschusse zerlegt organische N-haltige Körper bei 275 bis 280° unter Bildung von NH_4J (Berthelot, Bl. [2] 9. 178).

Darstellung im Grossen. Das bei der Leuchtgasbereitung als Nebenprodukt gewonnene sogen. Gaswasser, das eine grosse Zahl von NH_4-Verbindungen enthält, wird mit CaO erh., dadurch NH_3 frei gemacht, dieses in HCl oder H_2SO_4 aufgefangen, und aus den so gewonnenen Salzen NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, nach entsprechender Reinigung, das NH_3 mit CaO nach: $2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3$ dargestellt. Die Zerlegung wird in eisernen Zylindern ausgeführt, das Gas durch Passiren von einem oder mehreren Waschgefässen gereinigt, sodann durch eine Reihe von Absorptionsgefässen, in denen H_2O vorgeschlagen ist, geleitet. Wird das NH_3 aus Lsgn. von NH_4-Salzen statt mit CaO und H_2O-Dampf mit CaO und erh. Luft frei gemacht, so soll nach Bowen (Journ. Soc. Chem. Ind. 9. 1129; Pat. 18356) der Fe-Gehalt der HCl oder H_2SO_4 vollständiger durch Fällung beseitigt werden und eine reine Lsg. von NH_3 erhalten werden können. Die Lsg. in H_2O ist das käufliche Ammoniak (kaustisches oder Aetzammoniak, Salmiakgeist, Liquor ammonii caustici). Andere Methoden, wie die Gewinnung von NH_4Cl aus N, HCl und glühenden Kohlen und Zersetzung desselben (Hunt, Ch. N. 9. 32), ferner Darstellung von $Ba(CN)_2$ durch Leiten von Luft über ein glühendes Gemenge von BaO und Kohle, Zersetzen desselben mit H_2O-Dampf bei 300° (Margueritte und Sourdeval, C. r. 50. 1100) sind nicht zur praktischen Anwendung gelangt. Dagegen verspricht die Gewinnung von $(NH_4)_2SO_4$ durch Kochen der Zuckersäfte mit H_2SO_4 praktische Erfolge (Ruhnke, Zeitschr. des Ver. für Rübenzucker-Ind. 1892. 566).

Darstellung im Kleinen. Für Laboratoriumszwecke benutzt man entweder die Zerlegung von 1 Thl. gepulvertem NH_4Cl mit 2 Thln. CaO oder das Erhitzen von käuflicher NH_3-Flüss. Durch Sättigen von NH_3-Flüss. mit $CaCl_2$ und Erwärmen wird sehr H_2O-armes NH_3-Gas erhalten (Vogel, N. Repert. 4. 244); $CaCl_2$-Lsg. mit NH_3-Gas gesättigt lässt sich unverändert aufbewahren, und gibt beim Erwärmen einen regelmässigen Strom des Gases (Weyl, P. A. 123. 362). Ganz reines NH_3 erhält man nach Stas aus KNO_2 (gewonnen aus 1 Thl. KNO_3 und 4 Thln. Pb und Befreien von Pb mit H_2S) durch Erhitzen mit Kalilauge vom SG. 1,25 und Fe-Draht und reinem Zn. Das Gas wird durch Ueberleiten über Stücke von KOH getrocknet und über Hg aufgefangen.

Eigenschaften des gasförmigen NH_3. Farbloses Gas von stechendem Geruch, stark alkalischem Geschmack, ebensolcher Reaktion

auf Pflanzenfarben, wirkt nicht ätzend, reizt zu Thränen; der Geruch des reinen NH_3 ist ganz verschieden von dem des käuflichen, das in Folge des Gehaltes an organischen Basen unangenehm riecht (Stas). Nicht respirabel, Thiere sterben darin rasch. Nicht brennbar in Luft; wenn erh. brennt es darin; in O auch ohne Erhitzen mit gelber Flamme (Berzelius); ein O-Strom durch siedende NH_3-Lsg. geleitet gibt ein entzündliches, mit grünlich-gelber Flamme brennbares Gasgemisch (A. W. Hofmann, A. **115.** 285). Die Umkehrung der NH_3-Flamme gelingt, wenn man in einen mit NH_3-Gas gefüllten Glaskolben einen Strom von O eintreten lässt und im Momente des Einsenkens dem Gasentbindungsrohre einen brennenden Spahn nähert (A. W. Hofmann; Heintz, A. **130.** 102). Ein Gemenge von 1 Vol. NH_3 und 3 Vol. O verpufft durch den Funken, bei Ueberschuss von O schon im glühenden Rohre. Durch Einleiten eines Gemenges von NH_3 und Luft in eine farblose Gasflamme wird dieselbe vergrössert, NH_3 verbrennt dabei jedoch nicht (Henry); durch Pt-Schwamm wird das Gemenge nicht entzündet; durch Zusatz von Knallgas zu demselben kommt Pt ins Glühen und veranlasst die Verbrennung des NH_3 (Döbereiner); in einem Gemenge gleicher Vol. NH_3 und O bewirkt Pt-Schwamm bei 193° langsame Verbrennung (Henry, Ann. Phil. **25.** 424). SG. 0,5901 Davy; 0,5931 Thomson; 0,5967 Biot und Arago; aus MG. berechnet 0,58954. 1 l wiegt bei 0° und 760 mm 0,7752 g, berechnet 0,7635 (Biot und Arago). NH_3 ist leicht coercibel; die Tension beträgt nach Faraday (A. **106.** 158) bei —40° 1 Atm., —12,5° 3 Atm., 0° 4,5 Atm., +16,3° 7 Atm., +28,3° 10 Atm.; nach Bunsen (P. A. **46.** 95) bei — 33,7° 1 Atm., —5° 4 Atm., 0° 4,8 Atm., +10° 6,5 Atm., +20° 8,8 Atm.; nach Regnault (Expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des mach. au feu, Bd. II; auch J. **1863.** 66) in mm Hg ausgedrückt:

bei	—30°	866,09	bei	+40°	11595,30
„	—20°	1392,13	„	+50°	15158,33
„	—10°	2144,62	„	+60°	19482,10
„	0°	3183,34	„	+70°	24675,55
„	+10°	4575,03	„	+80°	30843,09
„	+20°	6387,78	„	+90°	38109,22
„	+30°	8700,97	„	+100°	46608,24

Spez. Wärme bei 0° = 0,5009, bei 100° = 0,5317, bei 200° = 0,5629 (Wiedemann, P. A. **157.** 1). Brechungsexponent bei 16,5° für D. 1,325, für Sonnenlicht 1,331 (Bleekrode, R. **4.** 77). Die Bildungswärme ist + 11887 cal. (Thomsen, Therm. Unters. Bd. 2. 71); bei seiner Absorption durch H_2O werden 8435 cal. entwickelt; die Bildungswärme in wässeriger Lsg. beträgt + 20322 cal. (Thomsen l. c. 73). Die Absorptionswärme in H_2O beim Drucke von 1 Atm. und Bildung einer Lsg. von 16,6° = 502,3 Cal.; dieselbe setzt sich zusammen aus der Verdichtungswärme = + 318,8 Cal., der zur Abkühlung des flüss. NH_3 auf seinen Sied. von — 38,5° erforderlichen Wärme = 46,2 Cal., der Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von flüss. NH_3 mit H_2O = 200,3 Cal., und der zur Erwärmung von flüss. NH_3 von — 38,5° auf 16,6° nothwendigen Wärme = 67,6 Cal.; die Summe

dieser vier Wärmemengen 497,7 Cal. gegenüber 502,3 Cal., die beobachtet sind (H. von Strombeck, Proc. of the chem. section **2**. 90).

Das Gas, ebenso die wässerige Lsg., hat giftige Eigenschaften; es reduzirt beim Einathmen das Oxyhämoglobin (Belky, Virch. Arch. **106**. 148); mit Luft gemengt sind 0,3% Gas die obere, für den Menschen noch nicht schädlich wirkende Grenze (Lehmann, Münch. Sitz. **1887**. 179). Eine Atmosphäre von NH_3 hemmt die Fäulniss von Muskelfleisch und ähnlichem durch Monate; als Karbonat wirkt es in Lsgn. von 2% aufwärts antiseptisch, in Lsg. von 0,25 bis 1% geht die Fäulniss intensiver vor sich, als wenn gar kein Salz vorhanden ist (Gottbrecht, Arch. Path. **25**. 385).

Für Pflanzen ist die in der Atmosphäre vorhandene Menge von NH_3 ohne Bedeutung; 0,2430 in 1 ccm Luft schaden bei einstündiger Einwirkung dem Eichenlaube nicht; 0,0700 bis 0,0860 schaden unter gleichen Bedingungen den Blättern der Kirsch- und Pflaumenbäume, 0,0320 bis 0360 dagegen nicht; schädliche Wirkungen treten erst bei einem Gehalte von dem 1000fachen des in der Atmosphäre nachweislichen ein (Bömer, Haselhoff und König, Landw. Jahrb. **21**. 407).

Eigenschaften des flüss. NH_3. Durch Sättigen von AgCl mit NH_3-Gas und Erhitzen der Verbindung in dem einen Schenkel eines beiderseits zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Rohres, wobei der andere Schenkel abgekühlt wird (Faraday), oder durch Abkühlen von gut mit KOH-Stücken getrocknetem Gas in einer offenen Glasröhre mit $CaCl_2$ und Eis auf — 40° (Bunsen, P. A. **46**. 102), durch Abkühlen auf — 52° (Guyton de Morveau, Scher. J. 3. 57), mit verdunstender flüss. SO_2 (Loir und Drion, Bl. **1860**. 184), durch Kondensation im Apparate von Carré (C. r. **51**. 1023), von Tellier, Budin und Hausmann (C. r. **52**. 142) wird NH_3 als farblose, sehr bewegliche Flüss. erhalten. Von Strombeck (Proc. of the chem. section of the Franklin Institute. **1892**; auch Ch. C. **1892**. II. 733) empfiehlt, das NH_3 zur Hinwegnahme von CO_2, H_2O und Alk. über Na, zur Absorption von beigemengtem H über Pd-Schwamm zu leiten und dann das Gas zu komprimiren; das so darstellbare flüss. NH_3 enthält 99 bis 99,5%; käufliches flüss. NH_3 enthält zwischen 96,984 und 99,792% NH_3, der Rest ist $NH_4CO_2.NH_2.H_2O$, Schmieröl aus dem Kondensationsapparat, Mineralsubstanzen, ferner ein Gemenge von verschiedenen Alk. und Aceton. Statt $AgCl.2NH_3$ können auch $CaCl_2 + NH_3$, mit NH_3-Gas ges. Holzkohle (Melsens, C. r. **77**. 781), auch mit NH_3 ges. NH_4NO_3 benutzt werden; letzteres absorbirt bei — 10° 52,5% Gas, entsprechend einer Verbindung $NH_4NO_3 + 2NH_3$, bei 28,5° ist sie $NH_4NO_3 + NH_3$, bei 80° ist das Salz wieder NH_3-frei (Raoult, C. r. **76**. 1261). SG. auf H_2O von 0° bezogen bei 0° 0,6234 (Jolly, A. **117**. 181), bei — 10,7° 0,6502, bei + 1,1° 0,6347, bei 5,4° 0,6288, bei 10,4° 0,6228, bei 16,5° 0,6134 (Andrejeff, A. **110**. 1), bei + 15,5° 0,731 (Faraday). Das Vol. bei 0° = 1 gesetzt, wird dasselbe bei — 10° 0,9805, — 5° 0,9900, + 5° 1,0105, + 10° 1,0215, + 15° 1,0330, + 20° 1,0450 (Andrejeff). Sied. — 33,7° bei 749,3 mm (Bunsen), — 38,5° bei 760 mm (Regnault l. c.), — 35,7° (Loir und Drion l. c.). Im CO_2-Ae.-Brei im Vakuum zur weissen, durchscheinenden Krystallmasse erstarrend; S. — 75° (Faraday); beim

raschen Verdunsten von flüss. NH_3 neben H_2SO_4 im Vakuum unter Sinken der T. auf — 85° zum Theil erstarrend (Loir und Drion).

Spez. Wärme des flüss. NH_3 1,22876 gegen H_2O im selben Apparate = 0,99302; Verdampfungswärme — 318,8 Cal. (von Strombeck l. c.). Flüss. NH_3 löst K, Na (Weyl, P. A. **121**. 601); auch Rb und etwas Li, nicht gelöst werden Mg, Tl, Cu, Hg, Al, In (Seely, Ch. N. **22**. 217; **23**. 169); nicht gelöst wird Zn (Weyl l. c.); gelöst werden ferner J, S, P, kleine Mengen von Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden, unlösl. sind Oxyde, Fluoride, Karbonate, Sulfide, Sulfate; mit H_2SO_4 reagirt auf — 65° abgekühltes NH_3 nicht (Loir und Drion l. c.).

Gasförmiges NH_3 wird durch fortgesetzt hindurchschlagende elektrische Funken zersetzt, das Volumen dabei doppelt so gross (Henry, C. L. Berthollet, Am. Berthollet); durch den Strom weissglühend gemachter, spiralförmig gewundener Pt-Draht zersetzt ebenso (Grove, A. **63**. 1). Der Funken zeigt anfangs violettes, blau gesäumtes, nach vollständiger Zersetzung rein violettes Licht (Buff und A. W. Hofmann, A. **113**. 129). Eine Spur NH_3 entgeht selbst nach mehrstündiger Wirkung der Zersetzung (Deville, C. r. **60**. 317). Durch Glühhitze wird NH_3 gleichfalls zerlegt, am besten beim Durchleiten durch ein rothglühendes enges Glasrohr (Priestley), Porzellanrohr (Am. Berthollet); bei 1100° werden 75,8% des durchgeleiteten Gases zerlegt (Deville und Troost, C. r. **56**. 891). Mit indifferenten Gasen gemischtes NH_3 wird weniger stark zersetzt; von reinem NH_3 14,08%, von mit Wasserdampf gemischtem 0,35%, von mit Hg-Dampf gemischtem 0,68% (Than, A. **131**. 129). Bei Gegenwart von Ag, Au, Pt, besser noch von Cu, am schnellsten und vollständigsten von Fe in Drahtform erfolgt Zersetzung ohne Veränderung der Metalle; Cu und Fe werden dabei spröde (Thénard; Am. Berthollet, Gilb, **30**. 378). Durch CaO soll Zersetzung schon unter Rothglut vollständig erfolgen (Bonet y Bonfill, A. ch. [3] **36**. 225); Bouis (Bl. **1859**. 106) konnte dieselbe nicht beobachten.

In Cl verbrennt NH_3 bei gewöhnlicher T. mit rother und weisser Flamme unter Bildung von NH_4Cl und N nach: $4NH_3 + Cl_3 = 3NH_4Cl + N$; beim Einleiten von Cl in konz. wässerige Lsg. von NH_3 entstehen leichte Verpuffungen unter Lichtentwickelung (Simon, Scher. J. **9**. 588), bei Ueberschuss von Cl bildet sich NCl_3 (vergl. diesen); der entwickelte N enthält O (Anderson, Ch. N. **5**. 246), es entsteht dabei etwas NH_4ClO_3 (Schönbein, J. pr. **84**. 386; Fresenius, Fr. **2**. 59); auf abgekühltes, flüss. Cl wirkt NH_3 sehr heftig (Donny und Mareska, C. r. **20**; 817). Mit Br reagirt NH_3 wie mit Cl; dabei entsteht etwas NH_4BrO (Schönbein l. c.). Durch J werden NH_4J und Jodstickstoff, auch etwas NH_4JO_3 gebildet (Schönbein). Mit S reagirt NH_3 nicht unter 60 bis 65° (Flückiger, Pharm. Viertelj. **12**. 321), nicht unter 75° (Brunner, D. **151**. 371); färbt sich bei 90° oder beim Kochen damit citronengelb unter Bildung von $(NH_4)_2S_2O_3$ (Flückiger), $(NH_4)_2S$ (Fresenius); unter Druck bei 90 bis 100° löst konz. NH_3-Lsg. S zur braungelben, $(NH_4)_2S_x$ enthaltenden Flüss., aus der beim Stehen S auskryst; mit S-Dampf im glühenden Rohre zerfällt es unter Bildung von H, N, $(NH_4)_2S$ und $(NH_4)_2S_x$ (Fourcroy). Auf Se wirkt NH_3 nicht ein. P sublimirt in

NH_3, ohne darauf zu wirken (Bineau, A. ch. **67.** 229); mit P-Dämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet, gibt es N und PH_3 (Fourcroy). Glühende Kohle und NH_3 geben NH_4CN und N (Clouet); NH_4CN und H nach: $2NH_3 + C = NH_4CN + H_2$ (Langlois, A. ch. [3] **1.** 111); NH_3 und CO_2 über erh. K geleitet, geben KCN (Delbrück, J. pr. **41.** 161). Mit B in Glühhitze gibt es unter Feuererscheinung H und NB.

Mit HClO verpufft NH_3 heftig unter Freiwerden von Cl; mit HClO-Lsg. entstehen unter Licht- und Wärmeentwickelung N und Cl; aus HClO-Lsg. und wässerigem NH_3 N und NCl_3 (Balard). Mit Cl_2O_4 entstehen bei gewöhnlicher T. NH_4Cl, NH_4ClO_3 und N (Stadion). Mit Hypobromiten oder Gemengen von diesen und Hypochloriten entwickeln NH_3 und NH_4-Salze allen N als solchen (Knop, Ch. C. **1860.** 244, 257, 534; **1870.** 297). Mit J_2O_5 entstehen bei schwachem Erwärmen J, N und H_2O (Ditte, Bl. [2] **13.** 319), mit SO_2 Sulfitammon (siehe dieses), mit SO_3 Ammoniumpyrosulfaminat und -sulfaminat. SeO_2 reagirt mit NH_3 nach: $4NH_3 + 3SeO_2 = 3Se + 4N + 6H_2O$ (Michaelis, J. [2] **6.** 466). N_2O verpufft mit $^1/_7$ bis $^3/_4$ Vol. NH_3 durch den elektrischen Funken und gibt H_2O, N und O, bei Ueberschuss von N_2O etwas NO_2 (Henry; Bischof, Schw. **43.** 257). NO verhält sich gleich (Henry); wässeriges NH_3 gibt damit N_2O (Gay-Lussac). NO_2 als Gas oder Flüss. wirkt schnell und heftig ein, es entstehen N und NO (Dulong); wenn möglichst frei von H_2O-Dampf und Luft geben beide Körper unter starker Wärmeentwickelung N, $NH_4.NO_2$ und H_2O, daneben etwas $NH_4.NO_3$ (Soubeiran, J. Pharm. **13.** 329). Mit P_2O_5 vereinigt sich NH_3 zu $P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ (Schiff), mit CO_2 zu Ammoniumcarbaminat $NH_4CO_2.NH_2$, das in höherer T. Harnstoff $NH_2.CO.NH_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ liefert.

Mit S_2Cl_2 entsteht $S_2Cl_2.4NH_3$, lösl. in Alk., welches mit H_2O in S, NH_4Cl und $(NH_4)_2S_2O_3$ zerfällt (Martens); in S, NH_4Cl und Schwefelstickstoff (Fordos und Gélis, A. ch. [3] **32.** 385); mit SCl_2 bilden sich braunrothe, bei mehr NH_3 hellgelbe Flocken, die $SCl_2 + 2$ bis $4NH_3$ sind (Soubeiran); nach Fordos und Gélis ein Gemenge von NH_4Cl, S_2Cl_2 und N_2S_2, SCl_2; bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder beim Erwärmen auch unlösl. S und Sulfitammon; SCl_2 in CS_2 gelöst, scheidet beim Einleiten von NH_3 gefärbtes NH_4Cl aus, S und Schwefelstickstoff bleiben gelöst; beim Eintropfen von SCl_2 in wässeriges NH_3 entstehen unter starker Erhitzung und Bildung weisser Dämpfe $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, S und eine braunrothe, knetbare Masse, angeblich $4NH_3.N_2S_3.SCl_2$ (Soubeiran). PCl_3 absorbirt NH_3 rasch unter Bildung weisser Nebel und starker Erhitzung; die entstehende weisse oder bräunliche Masse scheint keine einheitliche Verbindung zu sein (vergl. Persoz, A. ch. **44.** 321; H. Rose, P. A. **24.** 308; **28.** 529). Mit PCl_5 reagirt NH_3 bei guter Abkühlung fast nicht, in mässiger T. tritt Absorption unter starker Erhitzung ein; das entstehende Produkt ist nicht von konstanter Zusammensetzung, enthält NH_4Cl und $PCl_3(NH_2)_2$ (Rose l. c.; Liebig und Wöhler, A. **11.** 139; Gerhardt, A. ch. [3] **18.** 188); in CCl_4 gelöstes PCl_5 bildet bei Vermeidung von T.-Erhöhung $PCl_5.8NH_3$ (Besson, C. r. **111.** 972). PBr_3 verhält sich ähnlich wie PCl_3; das entstehende Produkt löst sich langsam in H_2O unter Bildung von $(NH_4)_2HPO_3$ und NH_4Br (Rose, P. A. **28.** 529). Aus $SOCl_2$ bildet

sich nicht $SO(NH_2)_2$ Thionylamid, wie Schiff (A. **102.** 113) glaubte, sondern die weissgelbe Masse enthält N_2S_2 und eine mit H_2O in einer sehr komplizirten Weise zerfallende Substanz (Michaelis, Z. [2] 6. 460). Beim Sättigen von mit $C_2H_4Cl_2$ gemischtem SO_2Cl_2 mit NH_3 in der Kälte bilden sich NH_4Cl und $SO_2(NH_2)_2$ (Regnault, A. ch. **69.** 170). Mit $S_2O_5Cl_2$ soll NH_3 nach: $S_2O_5Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + S_2O_5(NH_2)_2$ reagiren (Rose, P. A. **44.** 291). Aus $POCl_3$ entsteht durch völlig trockenes NH_3 eine aus NH_4Cl und $PO(NH_2)_3$ bestehende weisse Masse (Schiff l. c.); nach Gladstone gelingt völliger Austausch von Cl gegen NH_2 nicht (vergl. bei P-Verbindungen).

Mit P_2S_3, wenn es wirklich existirt (vergl. dieses), bildet sich nach sehr langer Zeit eine feste, gelbe, beim Erwärmen in sehr komplizirter Weise zerfallende Verbindung (Bineau, A. ch. **70.** 265). CS_2 löst sich in mit NH_3 ges. Alk. reichlich unter Bildung von $CS_3(NH_4)_2$ und $CS(SNH_4)NH_2$ (Zeise, Schw. **41.** 98); daneben entsteht auch NH_4CNS (Debus, A. **73.** 26); beim Einleiten von NH_3-Gas in CS_2 entsteht ein gelblicher, sublimirbarer, amorpher (Berzelius und Marcet), ein gelber, nicht unzersetzt sublimirbarer, zum Theil kryst. Körper, der mit H_2O in NH_3, H_2S und CO_2 (Berzelius), in H_2S und NH_4CNS (Laurent, A. ch. [3] **22.** 103) zerfällt.

$PSCl_3$ nimmt NH_3 beträchtlich auf unter Bildung eines gelben Körpers, der durch H_2O in NH_4Cl und $PS(NH_2)_2OH$ zerfällt (Gladstone und Holmes), unter Bildung von $PS(NH_2)_3$ (Schiff; Chevrier).

$PSBr_3$ wird durch NH_3 in der Hitze in S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2HPO_3$ und $(NH_4)_2HPO_4$ zersetzt (Michaelis, B. **4.** 777).

Metalle verdrängen beim Erhitzen in NH_3-Gas H und geben Metallamide, so K und Na; andere zersetzen es ganz in N und H, so Ag, Au, Pt; aus Cu und Fe entstehen vielleicht N-Metalle; Metalloxyde geben oft schon unter Glühhitze Metall, H_2O und N, zum Theil nur niedrigere Oxyde, auch N-O-Verbindungen. Mit Metallchloriden und anderen Salzen vereinigt sich NH_3 zu wenig beständigen Verbindungen; so $NaCl.5NH_3$, das bei -24^0 eine Dissociationsspannung von 1777 mm besitzt (Joannis, C. r. **112.** 337); $NH_4Cl.3NH_3$, S. $+7^0$, $NH_4Cl.6NH_3$ S. -18^0 (Troost, C. r. **88.** 578); NH_4Br und NH_4J mit 1, 3 und $6NH_3$ (Troost, C. r. **92.** 715); NH_4NO_3 mit 1½ und $3NH_3$ (Troost, C. r. **94.** 789); $CaCl_2.8NH_3$ (Isambert, C. r. **70.** 456); $BaCl_2.8NH_3$ (Joannis l. c.); $ZnSO_4.5NH_3$ und $CdSO_4.6NH_3$ (Isambert). Mit KCl bildet sich keine Verbindung (Joannis l. c.).

Wässeriges Ammoniak, Ammoniaklösung, Liquor ammonii caustici. H_2O absorbirt NH_3 reichlich unter beträchtlicher Erwärmung (Wärmeentwickelung siehe bei NH_3-Gas); Eis nimmt das Gas unter Schmelzung und T.-Erniedrigung auf. Die wässerige Lsg. verhält sich wie NH_4OH, das als solches vielleicht existirt, in Form von Alkyl-Substitutionsprodukten gut bekannt ist. Wasserdampf und und NH_3-Gas mischen sich ohne Kontraktion (Playfair und Wanklyn, Soc. **15.** 142); somit besteht bei 100^0 kein $NH_4.OH$; durch Komprimiren von NH_3-Gas in Gegenwart einer ges. Lsg. in H_2O und etwas Luft und nachheriges Entspannen erhielten Cailletet und Bordet (C. r. **95.** 58) dicke, weisse Nebel, die sie für $NH_4.OH$ ansehen. Das

käufliche NH_3 ist häufig mit NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, nicht flüchtigen anorganischen Substanzen u. s. w. verunreinigt; nicht selten findet sich eine kleine Menge einer organischen Base, die beim Uebersättigen mit HNO_3 Rothfärbung der Flüss. veranlasst (Wittstein, D. **213**. 512). Nach Kupfferschläger (Bl. [2] **23**. 256) zeigt alles aus Gaswässern erhaltene NH_3 diese Reaktion; dieselbe rührt nicht von Anilin oder Toluidin (Wittstein), auch nicht von Pyridin (Ost, J. pr. [2] **28**. 271), sondern von Pyrrol her (Bannow, bei Ost); aus 2,5 k rohem NH_3 konnten mehrere Gramme des $PtCl_4$-Doppelsalzes gewonnen werden (Ost).

Das wässerige NH_3 ist eine farblose Flüss. vom Geruche des Gases, brennend scharfem Geschmack; konz. Lsg. wird bei —38° bis —41° fest, bildet glänzende, biegsame Nadeln, bei —49° eine gallertartige, fast geruchlose Masse (Fourcroy und Vauquelin). H_2O absorbirt bei 0° und 760 mm 1270 Vol. (Berthelot, C. r. **76**. 1041); 1177,3 Vol. (Sims, Soc. **14**. 1); 1146 Vol. (Roscoe und Dittmar, A. **112**. 327); 1049,6 Vol. (Carius, A. **99**. 164). Bei 0° und verschiedenem Drucke ist die absorbirte Menge nicht dem Drucke proportional; von 0° bis 1000 mm Hg kleiner, bei 1000 bis 2000 mm grösser als theoretisch (Roscoe und Dittmar); bei steigender T. nähert sich die Löslichkeit dem Henry-Bunsen'schen Gesetze, bei 100° entspricht sie ihm (Sims l. c.).

Nach Roscoe und Dittmar (l. c.) absorbirt 1 g H_2O bei 0° und einem Partialdruck des trockenen Gases in Metern (P) g NH_3:

P	NH_3	P	NH_3	P	NH_3	P	NH_3
0,00	0,000	0,3	0,515	0,9	0,968	1,5	1,526
0,05	0,175	0,4	0,607	1,0	1,037	1,6	1,645
0,10	0,275	0,5	0,690	1,1	1,117	1,7	1,770
0,15	0,351	0,6	0,768	1,2	1,208	1,8	1,906
0,20	0,411	0,7	0,840	1,3	1,310	1,9	2,046
0,25	0,465	0,8	0,906	1,4	1,415	2,0	2,195

Nach Sims (l. c., auch A. **118**. 345) zwischen 0 und 100°:

P	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 100°	P	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 100°
0,0	0,199	0,119	—	—	1,0	1,126	0,613	0,404	0,096
0,1	0,280	0,158	0,064	—	1,1	1,230	0,651	0,425	0,106
0,2	0,421	0,232	0,120	—	1,2	1,336	0,685	0,445	0,115
0,3	0,519	0,296	0,168	—	1,3	1,442	0,722	0,463	0,125
0,4	0,606	0,353	0,211	—	1,4	1,549	0,761	0,479	0,135
0,5	0,692	0,403	0,251	—	1,5	1,656	0,801	0,493	—
0,6	0,770	0,447	0,287	—	1,6	1,758	0,842	0,511	—
0,7	0,850	0,492	0,320	0,068	1,7	1,861	0,881	0,530	—
0,8	0,937	0,535	0,349	0,078	1,8	1,966	0,919	0,547	—
0,9	1,029	0,574	0,378	0,088	1,9	2,070	0,955	0,565	—
					2,0	—	0,992	0,579	—

Nach Roscoe und Dittmar beträgt bei konstantem Druck von 760 mm die von 1 g H_2O absorbirte Menge NH_3 in g:

T.	NH_3	T.	NH_3	T.	NH_3	T.	NH_3
0°	0,875	16°	0,582	30°	0,403	44°	0,275
2°	0,833	18°	0,554	32°	0,382	46°	0,259
4°	0,792	20°	0,526	34°	0,362	48°	0,244
6°	0,751	22°	0,499	36°	0,343	50°	0,229
8°	0,713	24°	0,474	38°	0,324	52°	0,214
10°	0,679	26°	0,449	40°	0,307	54°	0,200
12°	0,645	28°	0,426	42°	0,290	56°	0,186
14°	0,612						

Tabelle der Gehalte wässeriger NH_3-Lsgn. von verschiedener Dichte bei 16° nach Otto für 12 bis 5% NH_3:

SG.	%	SG.	%	SG.	%
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0.9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

Tabelle von Carius (A. 99. 164) für 14°.

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
0,8844	36,0	0,8868	34,8	0,8894	33,6	0,8920	32,4
0,8848	35,8	0,8872	34,6	0,8898	33,4	0,8925	32,2
0,8852	35,6	0,8877	34,4	0,8903	33,2	0,8929	32,0
0,8856	35,4	0,8881	34,2	0,8907	33,0	0,8934	31,8
0,8860	35,2	0,8885	34,0	0,8911	32,8	0,8938	31,6
0,8864	35,0	0,8889	33,8	0,8916	32,6	0,8943	31,4

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
0,8948	31,2	0,9150	23,4	0,9393	15,6	0,9677	7,8
0,8953	31,0	0,9156	23,2	0,9400	15,4	0,9685	7,6
0,8957	30,8	0,9162	23,0	0,9407	15,2	0,9693	7,4
0,8962	30,6	0,9168	22,8	0,9414	15,0	0,9701	7,2
0,8967	30,4	0,9174	22,6	0,9420	14,8	0,9709	7,0
0,8971	30,2	0,9180	22,4	0,9427	14,6	0,9717	6,8
0,8976	30,0	0,9185	22,2	0,9434	14,4	0,9725	6,6
0,8981	29,8	0,9191	22,0	0,9441	14,2	0,9733	6,4
0,8986	29,6	0,9197	21,8	0,9449	14,0	0,9741	6,2
0,8991	29,4	0,9203	21,6	0,9456	13,8	0,9749	6,0
0,8996	29,2	0,9209	21,4	0,9463	13,6	0,9757	5,8
0,9001	29,0	0,9215	21,2	0,9470	13,4	0,9765	5,6
0,9006	28,8	0,9221	21,0	0,9477	13,2	0,9773	5,4
0,9011	28,6	0,9227	20,8	0,9484	13,0	0,9781	5,2
0,9016	28,4	0,9233	20,6	0,9491	12,8	0,9790	5,0
0,9021	28,2	0,9239	20,4	0,9498	12,6	0,9799	4,8
0,9026	28,0	0,9245	20,2	0,9505	12,4	0,9807	4,6
0,9031	27,8	0,9251	20,0	0,9512	12,2	0,9815	4,4
0,9036	27,6	0,9257	19,8	0.9520	12,0	0,9823	4,2
0,9041	27,4	0,9264	19,6	0,9527	11,8	0,9831	4,0
0,9047	27,2	0,9271	19,4	0,9534	11,6	0,9839	3,8
0,9052	27,0	0,9277	19,2	0,9542	11,4	0,9847	3,6
0,9057	26,8	0,9283	19,0	0,9549	11,2	0,9855	3,4
0,9063	26.6	0,9289	18,8	0,9556	11,0	0,9863	3,2
0,9068	26,4	0,9296	18,6	0,9563	10,8	0,9873	3,0
0,9073	26,2	0,9302	18,4	0,9571	10,6	0,9882	2,8
0,9078	26,0	0,9308	18,2	0,9578	10,4	0,9890	2,6
0,9083	25,8	0,9314	18,0	0,9586	10,2	0,9899	2,4
0,9089	25,6	0,9321	17,8	0,9593	10,0	0,9907	2,2
0,9094	25,4	0,9327	17,6	0,9601	9,8	0,9915	2,0
0,9100	25,2	0,9333	17,4	0,9608	9,6	0,9924	1,8
0,9106	25,0	0,9340	17,2	0,9616	9,4	0,9932	1,6
0,9111	24,8	0,9347	17,0	0,9623	9,2	0,9941	1,4
0,9116	24,6	0,9353	16,8	0,9631	9,0	0,9950	1,2
0,9122	24,4	0,9360	16,6	0,9639	8,8	0,9959	1,0
0,9127	24,2	0,9366	16,4	0,9647	8,6	0,9967	0,8
0,9133	24,0	0,9373	16,2	0,9654	8,4	0,9975	0,6
0,9139	23,8	0,9380	16,0	0,9662	8,2	0,9983	0,4
0,9145	23,6	0,9386	15,8	0,9670	8,0	0,9991	0,2

Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Dichten der wässerigen Lsgn. auf gleiche T., luftleeren Raum und H_2O von 4° reduzirt, geben nach Lunge (Chem. Ind. 6. 2) folgende Differenzen:

SG. bei 15°	Prozente NH_3 nach:					
	Dalton	Davy	Ure	Wachsmuth	Smith	Carius
0,8933	24,0	27,6	27,8	29,9	31,0	31,8
0,9116	19,5	23,6	23,1	23,8	23,8	24,6
0,9246	16,4	19.8	19,4	19,7	20,4	20,2
0,9400	12,9	15,5	14,7	15,0	15,6	15,4
0,9536	10,2	11,8	11,3	11,3	11.7	11,7
0,9780	4,5	—	5,0	4,9	5,1	5,2

Da dieselben vielfach entschieden zu gross sind, so haben Grüneberg (Chem. Ind. 12. 97) und Lunge und Wiernik (Zeitschr. für

anorg. Chem. 1889. 181) neuester Zeit die Bestimmungen einer Revision unterzogen. Grüneberg bestimmte den Gehalt an NH_3 theils mit $PtCl_4$, theils durch die Titration mit Methylorange als Indikator; Lunge und Wiernik führten die Bestimmungen der Dichte mit dem Pyknometer bei 15°, jene des NH_3 durch viermalige Titration aus; die Genauigkeitsgrenze ist für die höheren Konzentrationen ± 0,12 %, für die niedrigeren ± 0,05 %.

Tabelle von Grüneberg.

SG. bei 15°	%	SG. bei 15°	%	SG. bei 15°	%
0,880	35,50	0,925	19,80	0,970	7,05
0,885	33,40	0,930	18,35	0,975	5,75
0,890	31,40	0,935	16,90	0,980	4,50
0,895	29,50	0,940	15,45	0,985	3,30
0,900	27,70	0,945	14,00	0,990	2,15
0,905	26,00	0,950	12,60	0,995	1,05
0,910	24,40	0,955	11,20	1,000	0,00
0,915	22,85	0,960	9,80		
0,920	21,30	0,965	8,40		

Tabelle von Lunge und Wiernick.

SG.	% NH_3	Gramm NH_3 pro Liter	Korrektion für ± 1°	SG.	% NH_3	Gramm NH_3 pro Liter	Korrektion für ± 1°
0,882	34,95	308,3	0,00065	0,942	15,04	141,7	0,00038
0,884	34,10	301,4	0,00064	0,944	14,46	136,5	0,00037
0,886	33,25	294,6	0,00063	0,946	13,88	131,3	0,00036
0,888	32,50	288,6	0,00062	0,948	13,31	126,2	0,00035
0,890	31,75	282,6	0,00061	0,950	12,74	121,0	0,00034
0,892	31,05	277,0	0,00060	0,952	12,17	115,9	0,00033
0,894	30,37	271,5	0,00060	0,954	11,60	110,7	0,00032
0,896	29,69	266,0	0,00059	0,956	11,03	105,4	0,00031
0,898	29,01	260,5	0,00058	0,958	10,47	100,3	0,00030
0,900	28,33	255,0	0,00057	0,960	9,91	95,1	0,00029
0,902	27,65	249,4	0,00056	0,962	9,35	89,9	0,00028
0,904	26,98	243,9	0,00055	0,964	8,84	85,2	0,00027
0,906	26,31	238,3	0,00054	0,966	8,33	80,5	0,00026
0,908	25,65	232,9	0,00053	0,968	7,82	75,7	0,00026
0,910	24,99	227,4	0,00052	0,970	7,31	70,9	0,00025
0,912	24,33	221,9	0,00051	0,972	6,80	66,1	0,00025
0,914	23,68	216,3	0,00050	0,974	6,30	61,4	0,00024
0,916	23,03	210,9	0,00049	0,976	5,80	56,6	0,00024
0,918	22,39	205,6	0,00048	0,978	5,30	51,8	0,00023
0,920	21,75	200,1	0,00047	0,980	4,80	47,0	0,00023
0,922	21,12	194,7	0,00046	0,982	4,30	42,2	0,00022
0,924	20,49	189,3	0,00045	0,984	3,80	37,4	0,00022
0,926	19,87	184,2	0,00044	0,986	3,30	32,5	0,00021
0,928	19,25	178,6	0,00043	0,988	2,80	27,7	0,00021
0,930	18,64	173,4	0,00042	0,990	2,31	22,9	0,00020
0,932	18,03	168,1	0,00042	0,992	1,84	18,2	0,00020
0,934	17,42	162,7	0,00041	0,994	1,37	13,6	0,00019
0,936	16,82	157,4	0,00041	0,996	0,91	9,1	0,00019
0,938	16,22	152,1	0,00040	0,998	0,45	4,5	0,00018
0,940	15,63	146,9	0,00039	1,000	0,00	0,0	0,00018

Von Salzlsgn. wird NH_3 gleichfalls aufgenommen, und ist die Differenz zwischen dem Löslichkeitskoeffizienten des NH_3 für H_2O und verschieden konz. Lsgn. eines Salzes proportional dem Gewichte des in einem bestimmten Volumen gelösten Salzes (Raoult, C. r. 77. 1078). Bei 16° und 760 mm absorbiren

100 ccm H_2O . . . . . . 60 g NH_3
100 „ KOH-Lsg. 24,25% . 30 „ „
100 „ KOH-Lsg. ges. . . 1 „ „

NaOH verhält sich wie KOH; Lsgn. von NH_4NO_3 und $NaNO_3$ absorbiren so viel NH_3 wie H_2O, KNO_3-Lsg. nimmt dagegen mehr auf als H_2O. Trockenes NH_4NO_3 absorbirt nach Divers (Ch. N. 27. 37) und Raoult (C. r. 76. 1261) bei —10 bis +25° NH_3 sehr begierig; zuerst erfolgt Verflüssigung des Salzes und beträgt die Menge des absorbirten NH_3 52,5%; unter Ansteigen der T. bis +28,5° wird das Salz wieder fest; die Zusammensetzung der flüss. Verbindung ist $NH_4NO_3 + 2NH_3$, die der festen $NH_4NO_3 + NH_3$; bei 88° ist das Nitrat frei von NH_3.

In Aethylalkohol ist NH_3 sehr bedeutend lösl.; bei 760 mm werden gelöst von Alk. von

	100%	96%	90%	80%	70%	60%	50%
bei 0°							
NH_3 Gew.-% . . .	130,5	146,0	173,0	206,5	—	246,0	304,5
SG.	0,782	0,783	0,800	0,808	—	0,830	0,835
Löslichk.-Koeffizient .	209,5	245,0	302,5	390,0	—	504,5	677,7
bei 10°							
NH_3 Gew.-% . . .	108,5	120,0	137,5	167,0	—	198,25	227,0
SG.	0,787	0,803	0,794	0,800	—	0,831	0,850
Löslichk.-Koeffizient .	164,3	186,0	234,4	288,0	—	373,0	438,6
bei 20°							
NH_3 Gew.-% . . .	75,0	97,5	102,0	119,75	137,5	152,5	182,7
SG.	0,791	0,788	0,795	0,821	0,829	0,842	0,869
Löslichk.-Koeffizient .	106,6	147,8	158,3	190,5	223,0	260,8	338,2
bei 30°							
NH_3 Gew.-% . . .	51,5	74,0	77,0	81,75	100,3	129,5	152,0
SG.	0,798	0,791	0,796	0,826	—	0,846	0,883
Löslichk.-Koeffizient .	97,0	106,7	114,0	121,6	—	211,6	252,0

Auch in Methylalkohol sind enorme Mengen von NH_3 lösl.; käuflicher $CH_3.OH$ mit weniger als 3% Aceton löst bei 0° 40% seines Gewichts an NH_3; bei 0° beträgt das Gewicht des in 1 l gelösten NH_3 218 g, SG. 0,770, Löslichkeitskoeffizient 425,0 (Delépine, Journ. Pharm. [5] 25. 496).

Die von Kohle aufgenommenen Volumina NH_3 sind nach Hunter (Soc. [2] 9. 76; 10. 649) für 1 Vol. Kokosnusskohle

bei 760 mm 170,7 Vol. NH_3
„ 1486,5 „ 183,5 „ „
„ 2608,5 „ 209,8 „ „

Bei gleichem Drucke variirt die von Kohle aufgenommene Menge Gas mit der T.; bei 760 mm absorbirt 1 Vol. Kohle bei

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
175,7	169,6	163,8	157,6	148,6	140,1	131,9	123,0 Vol.

Auch Baumwolle absorbirt bedeutende Mengen NH_3; bei 10,5° und 755,7 mm beträgt dieselbe das 115fache; bei 100° wird es langsam wieder abgegeben. Andere poröse Körper, selbst geglühter Bimsstein verhalten sich ähnlich (Brown, Proc. Chem. Soc. **18.** 286).

Konz. wässeriges NH_3 leitet den Strom so schlecht wie H_2O; durch Zusatz von etwas $(NH_4)_2SO_4$ leitet es besser; der am +Pol auftretende N enthält O (Faraday); bei der Elektrolyse von NH_3-Lsg. unter Anwendung von Hg als —Pol wird Ammoniumamalgam gebildet (Berzelius und Pontin, Gilb. **36.** 260).

Von dreiwerthigem N abgeleitet ist NH_3 als ges. Verbindung zu betrachten; da aber N ebenso fünfwerthig auftritt, so erklärt sich hieraus die additionelle Vereinigung von NH_3 mit Säuren zu Salzen; von diesen verschieden sind die Metallammoniumsalze, in denen die betreffenden Metalle 1 auch 2 At. H im Reste NH_4 vertreten.

Nachweis des Ammoniak. Durch Hydroxyde wird aus NH_4-Salzen NH_3 frei gemacht, kenntlich am Geruche, der Reaktion gegen Lackmus, Curcumapapier, an der Bildung weisser Nebel mit allen freien Säuren in Folge des Entstehens kleiner Kryst. des betreffenden festen Salzes. Aus NH_4-Salzen entstehen Niederschläge: mit $HgCl_2$ weiss; mit $Hg_2(NO_3)_2$ braunschwarz; mit $HgJ_2.2KJ$ (Nessler's Reagens) röthlichbraun; bei Spuren von NH_3 gelbe Färbung; mit Phosphormolybdänsäure gelb; mit $PtCl_4$ gelb, kryst. $PtCl_4.2NH_4Cl$; NH_3-haltige Flüss. geben, mit Phenol $C_6H_5.OH$ und Chlorkalk-Lsg. versetzt, nach längerem Stehen auch bei Spuren von NH_3 grüne Färbung (Lex und Schulze, B. **4.** 809).

Anwendung. Die wässerige Lsg. findet ausgebreitete Anwendung zur Darstellung von NH_4-Salzen in der Färberei, als Antichlor, zur Darstellung von Soda, in der Lack- und Farbenfabrikation, zum Extrahiren von AgCl aus den Erzen, als Arzneimittel in der Analyse, u. s. w. Das flüssige NH_3 dient zum Betrieb von Eismaschinen.

Stickstoff und Sauerstoff.

Es existiren fünf Oxyde des N, denen nur drei Oxysäuren entsprechen; ausserdem bestimmt eine Verbindung, die N, H und O enthält, dabei aber basischer Natur ist; eine zweite Verbindung dieser Art ist fraglich. Sie sollen in folgender Ordnung besprochen werden:

		Ammoniakoxydul . .	$(NH_3)_2O$
		Hydroxylamin . . .	NH_3O
Stickoxydul	N_2O	Untersalpetrige Säure .	$N_2H_2O_2$
Stickoxyd	NO	—	
Stickstofftrioxyd . . .	N_2O_3	Salpetrige Säure . .	NHO_2
Stickstofftetroxyd . .	N_2O_4	—	
Stickstoffpentoxyd . .	N_2O_5	Salpetersäure	NHO_3

Ammoniakoxydul.

Mit diesem Namen hat Maumené (Bl. [2] **49**. 850) eine Verbindung belegt, die bei der Oxydation von $(NH_4)_2C_2O_4$ mit $KMnO_4$ entstehen soll. Die auch Chydrazain genannte Verbindung ist flüchtig, gibt mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 Salze, die sich von $(NH_3)_2O$ ableiten. Ueber das gleichzeitig angezeigte Imid $(NH)_2$ vergl. dieses.

Hydroxylamin.

Oxyammoniak.

H_3NO; Konstitution noch fraglich; MG. 32,97; 100 Thle. enthalten 42,49 N, 9,10 H, 48,41 O.

Geschichtliches. Von Lossen (A. B. **1865**. 539) entdeckt; Frémy (C. r. **70**. 61) hat es wohl schon früher in Händen gehabt, aber es nicht zu isoliren vermocht; in H_2O-freiem Zustande erst 1891 von Lobry de Bruyn (R. **10**. 101) dargestellt.

Bildung und Darstellung. Durch Sn und HCl aus NO, N_2O_3 (Ludwig und Hein, B. **2**. 671); aus HNO_3, HNO_3 und HCl (Lossen), aus Salpetersäureäthyläther $NO_2OC_2H_5$ (Lossen); aus KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3 mit Sn und HCl, aus $NaNO_2$ mit Natriumamalgam (Frémy l. c.; Maumené, C. r. **70**. 147); aus HNO_3 mit SO_2, H_2S, Sulfiden, Alkalimetallen, Mg, Zn, Al (Frémy); aus $AgNO_3$ und $Hg_2(NO_3)_2$ mit H_2S (Divers und Haga, Ch. N. **54**. 271); bei der Elektrolyse von Nitriten unter Anwendung von Hg als — Pol als Nebenprodukt von $H_2N_2O_2$ (Zorn; B. **12**. 1509). Beim Erhitzen von primären Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe mit HCl vom SG. 1,14 im geschlossenen Rohre auf 150° (V. Meyer und Locher, B. **8**. 219) nach: $CH_3.NO_2 + HCl + H_2O = CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ NH_3O.HCl$; statt $CH_3.NO_2$ können auch $C_2H_5.NO_2$ und $C_3H_7.NO_2$ verwendet werden. Mit alkoholischer Lsg. von HCl reagirt $CH_3.NO_2$ schon bei gewöhnlicher T., $C_2H_5.NO_2$ bei 120°; ätherische Lsg. von HCl giebt mit $C_2H_5.NO_2$ bei 160° $NH_3O.HCl$, Essigäther und C_2H_5Cl (Tscherniak, B. **8**. 608). Rauchende H_2SO_4 reagirt mit $CH_3.NO_2$ am Rückflusskühler erh. nach: $2CH_3.NO_2 + H_2SO_4 = (NH_3O)_2.H_2SO_4 + 2CO$ (Preibisch, J. pr. [2] **7**. 480; **8**. 316). Aus Dinitropropan entstehen durch nascirenden H NH_3O und Aceton; aus Aethylnitrolsäure $CH_3.C(NOH).CH_2.NO_2$ entstehen Hydroxylamin und Essigsäure; auch Nitroform $CH(NO_2)_3$ wird in gleicher Weise zersetzt (V. Meyer und Locher l. c.).

Bei der Darstellung aus $NO_2.OC_2H_5$ mit Sn und HCl bildet sich neben NH_3O noch eine Verbindung $C_4H_{11}NO$, wahrscheinlich $NH(C_2H_5)(OC_2H_5)$, und ist demnach die Reaktion auszudrücken durch: $NO_2.OC_2H_5 + 3H_2 = NH_3O + C_2H_5.OH + H_2O$; $NO_2.OC_2H_5 + 3H_2 = NH_2(OC_2H_5) + 2H_2O$; $2NH_2(OC_2H_5) = NH_3O + NH(C_2H_5)(OC_2H_5)$ (Lossen). Mehrere Kolben werden mit je 120 g $NO_2.OC_2H_5$, 400 g Sn-Granalien, 800 bis 1000 ccm HCl vom SG. 1,19 und der dreifachen

Menge H_2O beschickt; unter zeitweisem Umschütteln vollzieht sich die Reaktion bei gewöhnlicher T. Der Inhalt aller Kolben wird vereinigt, mit dem gleichen Vol. H_2O verd., durch H_2S das $SnCl_2$ ausgefällt, das Filtr. zunächst auf freiem Feuer, weiterhin auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Zuerst kryst. NH_4Cl, mitunter auch ein Doppelsalz von NH_4Cl und $SnCl_2$, das der Zerlegung mit H_2S entgangen ist; die folgenden Kryst. enthalten NH_4Cl und $NH_3O.HCl$ und werden getrennt gesammelt; die letzten Mutterlaugen enthalten $NH(C_2H_5)(OC_2H_5).HCl$, Fe_2Cl_6 und andere aus dem Sn und der HCl stammende Verunreinigungen. Die NH_4Cl und $NH_3O.HCl$ enthaltenden Kryst. werden mit kaltem Alk. verrieben, man lässt die Mutterlaugen abtropfen und verdrängt sie mit absolutem Alk., wodurch die Reste von $NH(C_2H_5)(OC_2H_5)$-Salz entfernt werden. Durch kochenden Alk. wird $NH_3O.HCl$ gelöst, vom ungelösten NH_4Cl durch Filtration getrennt, die heisse Lsg. mit $PtCl_4$ versetzt, dadurch NH_4Cl gefällt, und das Filtr. wird zum Kryst. gebracht. Die erste Krystallisation ist gewöhnlich sofort rein, die aus den Mutterlaugen gewinnbaren Mengen des Salzes nach dem Umkryst.; Ausbeute ca. 47 g $NH_3O.HCl$ aus 120 g $NO_2.OC_2H_5$ (Lossen).

Aus NO gewinnt man es durch Leiten des in einem Gasometer befindlichen Gases in langsamem Strome durch eine Reihe von vier bis sechs unter einander verbundenen Glaskolben, in denen Sn und HCl im Kochen erhalten werden. Gewinnung und Reinigung des HCl-Salzes wie bei Lossen (Ludwig und Hein l. c.). Nach Frémy (l. c.) werden zu einem reichlich H entwickelnden Gemische von Sn und HCl freie HNO_2, Nitrite oder Nitrate zugesetzt, das Sn wird aus der Lsg. mit NH_3 gefällt, sonst verfahren, wie zuvor. Bei Anwendung von $NaNO_3$ ist die Ausbeute reichlicher (Donath, A. W. 75. 566) als aus $NH_4.NO_3$ (Maumené l. c.).

Aus dem HCl-Salz wird durch Abdampfen mit H_2SO_4 Sulfat, aus diesem mit der theoretischen Menge $Ba(OH)_2$ freies NH_3O gewonnen; auch durch Zerlegen des Hydrochlorats mit alkoholischer Lsg. von KOH (Lossen). Zur Darstellung des bis dahin nur in wässeriger oder alkoholischer Lsg. bekannten freien NH_3O löst Lobry de Bruyn (l. c. und R. 11. 18) das HCl-Salz in $CH_3.OH$, in dem es viel löslicher als in $C_2H_5.OH$ ist, und zersetzt mit Natriummethylat; unter Abscheidung von NaCl bildet sich freies NH_3O, das selbst nach drei Tagen keine Spur von NH_3 liefert; durch Dest. unter 100 bis 200 mm Druck geht bis 86° $CH_3.OH$ mit nur wenig Base über; durch Dest. bei 60 mm konnten mehrere Fraktionen erhalten werden, von denen die letzte 80% Base enthielt, und bei neuerlichem Fraktioniren in drei Fraktionen mit 27,2, 60% und eine dritte zerlegt werden konnte, die in der Kälte zu Nadeln erstarrte und einen Gehalt von 96,6 bis 99,4% NH_3O ergab. Die Dest. der methylalkoholischen Lsg. gibt bei 40 mm Druck und ca. 60° reines NH_3O; dabei tritt nur geringe Zersetzung ein (Lobry de Bruyn, R. 11. 18).

Eigenschaften. NH_3O kryst. in niederer T., ist äusserst hygroskopisch, zerfliesst an der Luft; bei raschem Erstarren in Lamellen, sonst in Nadeln kryst.; S. 33°, früher wegen geringem Gehalte an H_2O zu 27,5° gefunden; Sied. 58° bei 22 mm; zwischen 90 und 100°

lebhaft sich zersetzend, über 100° mit Explosion. MG. nach der Raoult'schen Methode gefunden 33 bis 36,1, berechnet 32,97; wird durch gepulvertes KNO_3 verflüssigt; löst NaCl mit grosser Leichtigkeit, verhält sich gegen Salze wie Eis. Flüss. NH_3O ist farblos, schwerer als H_2O; zersetzt sich auf dem Pt-Blech erh. mit grosser Heftigkeit, Explosion, giebt dabei eine gelbe Flamme; fast unlösl. in $CHCl_3$, Ae., Essigäther, CS_2; Lsg. in CS_2 färbt sich gelb, setzt nach einigen Tagen einen weissen Niederschlag, nach zehn Tagen kryst. S ab; an der Luft verflüss. NH_3O verdampft ziemlich rasch; greift Kork etwas an, verbindet sich scheinbar unter Erwärmen mit der Papiercellulose; beim Aufbewahren ziemlich beständig, Zersetzung erfolgt jedenfalls durch die alkalische Wirkung des Glases. Eine 60%ige Lsg. zersetzt sich an der Luft ziemlich schnell; mit CH_3J und $CH_3.OH$ geschüttelt gibt sie nach einigen Stunden eine weisse Krystallmasse; Br und J greifen es heftig an; letzteres löst sich unter Entwickelung von Gas und Wärme farblos darin auf (Lobry de Bruyn, R. **10.** 101); wie die Halogene zersetzen unter heftiger Reaktion auch $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, BaO_2, PbO_2; O führt es selbst in verd. Lsg. in HNO_2 über; Na fällt aus der Lsg. in Ae. einen weissen Niederschlag, vermuthlich $NH_2.ONa$; vereinigt sich mit Salzen zu Verbindungen, in denen es wie Krystallisationswasser fungirt, so $BaCl_2.2NH_3O$, $ZnCl_2.2NH_3O$, $CdCl_2.2NH_3O$; aus den Lsgn. von $Ba(NO_3)_2$ und K_2SO_4 in NH_3O wird kein $BaSO_4$ gefällt; durch Alkalien wird es in Lsg. zersetzt, vermuthlich nach: $NH_3O + H_2O = NH_3 + H_2O_2$ (Lobry de Bruyn, R. **11.** 18).

Die wässerige Lsg. ist geruchlos, reagirt alkalisch, wirkt stark reduzirend, alkoholische Lsg. wirkt reizend auf die Haut, bei der Dest. geht zum Theil unzersetztes NH_3O, zum Theil NH_3 mit H_2O über ohne Hinterlassung eines Rückstandes (Lossen). Auf die rothen Blutkörperchen gleichfalls reduzirend wirkend, ist es ein heftiges Gift (Bertoni, G. **9.** 571); wird bei intravenöser, hypodermatischer Applikation, auch durch einfache Ingestion durch den O der rothen Blutkörperchen in N_2O_3 verwandelt (Bertoni, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **28.** 283). Nach Löw (Pflüg. Arch. **35.** 516) beruht die toxische Wirkung auf der Bildung eines Aldoxims des Eiweiss. Da es lebendes Eiweiss in jeder Form angreift, ist es in der Dermatotherapie empfohlen worden (Eichhoff, Monatsh. Dermatol. **8.** 12). Als Antisepticum hat es sich in Lsgn. von 1:1000 bewährt; Milch hält sich mit solcher Lsg. versetzt vier bis sechs Wochen unverändert; schwächere Lsgn. haben nur sehr schwache Wirkung; durch Kochen werden auch stärkere unwirksam (Marpmann, Ph. C. **30.** 245). Für Samen, Keimlinge, Schimmelpilze, Bakterien, Infusorien, niedere Wasserthiere ist es giftig (Löw l. c).

Die Bildungswärme für $(N, H^3, O, Aq) = 24288$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. II. 83); für $N + H_3 = NH_3O$ gelöst $= 83,8$ Cal. (Berthelot und André, C. r. **110.** 830). Die älteren, stark differirenden Werthe von Berthelot (C. r. **83.** 473), sowie die neueren Bestimmungen von Bach (O. **9.** 633) werden von Thomsen für unrichtig erklärt.

NH_3O wird durch nascirenden H bei gewöhnlicher T. nicht angegriffen, auch nicht bei Gegenwart von Pt; die Lsg. des HCl-Salz wird mit $PtCl_4$ gemischt durch H bei der T. des Wasserbades rasch,

bei gewöhnlicher T. langsam reduzirt (V. Meyer und Locher, B. 8. 219); mit Zn in saurer Lsg. erfolgt auch beim Kochen keine Veränderung; sowie die Säure nahezu reduzirt ist, tritt Reduktion ein (Divers und Thimidsu, Ch. N. 52. 7). O-reiche Körper, wie J_2O_5, $KMnO_4$, werden sofort reduzirt (Frémy l. c.); konz. Lsgn. von $(NH_3O)_2.H_2SO_4$ und $NaNO_2$ erw. sich stark mit einander, wobei N_2O entweicht; verd. Lsgn. wirken erst beim Erwärmen auf einander (V. Meyer, A. 175. 141); $KMnO_4$ und CrO_3 entwickeln N und N_2O, in den Lsgn. findet sich Nitrit und Nitrat (Bertoni, G. 9. 571). Gegen Metallsalze verhält es sich zum Theil wie NH_3; Ca-, Sr-, Ba-, Mg-Salze werden nicht gefällt, Co-Salze gefällt, durch Ueberschuss theilweise gelöst, Zn-, Al-, Fe-, Ni-, Cr-Salze bleibend gefällt; Cu-Salze anfangs grün gefällt, durch Ueberschuss zur blauen Flüss. gelöst, aus der sich bald Cu_2O-Verbindungen unter Entfärbung abscheiden; aus Ag-Salzen wird Ag abgeschieden (Lossen; Spl. 6. 235); ebenso aus Au-Salzen (Frémy) und aus $PtCl_4$ (Lossen, B. 8. 357) die betreffenden Metalle. Säuren gegenüber verhält sich NH_3O wie NH_3; mit HCl sind jedoch ausser $(NH_3O).HCl$ auch $2(NH_3O).HCl$ und $3(NH_3O)HCl$ bekannt (Lossen, Z. [2] 7. 326).

Die Konstitution des NH_3O ist noch nicht endgültig festgestellt; bei der Substitution der drei vorhandenen H-Atome entsteht eine grössere Zahl von physikalischen Isomerien, die so sehr auf das Gebiet der organischen Chemie übergreifen, dass bezüglich derselben auf die Arbeiten Lossen's (Z. [2] 3. 129; ib. 7. 556; A. 175. 271; ib. 186. 1; ib. 252. 170) verwiesen werden muss. In der letztgenannten Arbeit weist Lossen nach, dass die zu allererst vermuthete Anordnung der Atome $H_2N.OH$ die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt, dass die Verbindung mit Recht als Hydroxylamin bezeichnet wird; die Substitution der H-Atome zeigt manche Abweichung von der bei NH_3 beobachteten und die organischen Derivate müssen zum Theil anders konstituirt sein, als nach Analogie mit NH_3 erwartet werden sollte. Eine mit $H_2N.OH$ isomere Verbindung $O = NH_3$, Oxyammoniak, ist bis jetzt noch nicht bekannt. Die von Donath (B. 10. 766) aufgestellte Konstitutionsformel $H_3N{<}^{O}_{O}{>}NH_3$ ist durch die bisher bekannt gewordenen Derivate durchaus nicht wahrscheinlich gemacht.

Gegen die Konstitution als $H_2N.OH$ macht Kolotow (Ж. 23. I. 3 und 4; Ch. C. 1891. I. 859) geltend, dass nach $NH_2.OH + NH_3 = N_2H_4 + H_2O$ aus Hydroxylamin mit NH_3 Hydrazin entstehen müsste, was jedoch innerhalb 24 Stunden bei 100° nicht der Fall ist; ferner wird aus NH_3O im Azotometer mit Br und NaOH nur die Hälfte des N frei gemacht und dies durch die Reaktion $2NH_3O + H_2O = NH_4(OH) + NH_3O_2 = NH_3 + NHO + 2H_2O$ erklärt, der zufolge der als NH_3 vorhandene N frei gemacht wird, indess der N der Verbindung $NHO + H_2O = NH_3O_2$ nicht abgeschieden wird; NH_3O_2 soll eine Säure sein, gibt ein Cu-Salz $N_2H_2CuO_3$, das auf eine als pyrosalpetrige Säure bezeichnete Verbindung $N\begin{smallmatrix}/H \\ -OH \\ \backslash O\end{smallmatrix}\;\begin{smallmatrix}H\backslash \\ HO- \\ O/\end{smallmatrix}N$ zu beziehen ist; ihre Menge entspricht der Hälfte des im angewendeten NH_3O enthaltenen N. Abgesehen von dem ganz unpassenden Namen der Säure muss Weiteres

abgewartet werden, bevor der Schluss Kolotow's, dass dieser Beobachtung zufolge NH_3O keine OH-Gruppe enthalte, sondern $O = NH_3$ sei, als bewiesen gelten darf. Durch Erhitzen von $(NH_3O)_2.H_2SO_4$ sollen Sulfate von N_2H_4 und N_2H_2 (Imid) entstehen.

Nachweis des NH_3O. Auf Zusatz von KOH- oder NaOH-Lsg., in denen eine Spur von CuO gelöst ist, bildet sich selbst in Lsgn. von 1 Thl. $NH_3O.HCl$ in 10000 Thln. H_2O eine gelbe Fällung oder Färbung von Cu_2O (Lossen).

Stickoxydul.

Stickstoffmonoxyd.

N_2O; Konstitutionsformel: $\left.\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right\rangle O$; MG. 43,98; 100 Thle. enthalten 63,71 N, 36,29 O.

Geschichtliches. Von Priestley 1772 aus NO mit feuchten Fe-Spähnen erhalten; von Deimann, Paets van Troostwyk und Anderen 1793 aus NH_4NO_3 dargestellt; die berauschende Wirkung glaubte Davy 1800 an ihm zu finden (Kopp, Gesch. Bd. **3**. 236).

Bildung und Darstellung. Durch Reduktion von NO mit H_2S, Sulfiden, feuchten Fe- oder Zn-Spähnen, $FeSO_4$, Sulfiten, $SnCl_2$, auch NH_3 (Gay-Lussac); ebenso aus N_2O_3 oder Nitriten durch wässerige Lsg. von SO_2, Natriumamalgam; beim Lösen von Sn, Zn, Fe in HNO_3; von Cu bei -10^0 in HNO_3 von SG. 1,217 (Millon, J. Pharm. **29**. 179); durch $SnCl_2$ aus $HCl + HNO_3$ (Gay-Lussac, A. ch. [3] **23**. 229); durch Erhitzen von $NH_4.NO_3$ (Smith, Sill. [2] **15**. 240); beim Erwärmen von NH_4Cl mit HNO_3; bei der Fäulniss oder Milchsäuregährung bei Gegenwart von Nitraten (Schlösing, C. r. **66**. 237).

Darstellung. Reines NH_4NO_3 zerfällt beim Erhitzen auf 170 bis 260^0 nach: $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$; bei zu starkem Erhitzen können Explosionen eintreten und kann NO entstehen; war das Salz NH_4Cl-haltig, so entwickelt sich auch Cl; darin enthaltene organische Substanzen können CO geben; von NO ist durch Waschen mit $FeSO_4$-Lsg., von Cl durch KOH zu befreien; die Entfernung von CO gelingt nur schwierig. Watson Smith und W. Elmore (E. P. 9023 von 27./5. 1891; auch Journ. Soc. chem. Ind. **11**. 633) erhitzen 17 Thle. $NaNO_3$ oder 20 Thle. KNO_3 mit 13 bis 14 Thln. $(NH_4)_2SO_4$ zuerst auf 230^0, zuletzt auf 300^0 und waschen das Gas mit Säuren und Alkalien. Aus KNO_3 und NH_4Cl entsteht kein oder nur wenig N_2O (Soubeiran, Pleischl, Schw. **38**. 461), sondern ein Gemenge von N, NO und Cl. Durch Reduktion von HNO_3 mit $SnCl_2$ und HCl (Gay-Lussac l. c.) erhält man bei genauer Einhaltung der Verhältnisse von 5 Thln. kryst. $SnCl_2$, 10 Thln. HCl vom SG. 1,21, 0,9 Thln. HNO_3 vom SG. 1,38 in Kochhitze völlig reines Gas nach: $2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 4SnCl_4 + 5H_2O + N_2O$ (Campana, A. C. F. **8**. 253); bei Abweichungen von denselben wird die Entwickelung unregelmässig, auch können Explosionen eintreten. Die Reduktion von 1 Vol. konz. HNO_3, 1 Vol. konz. H_2SO_4, 9 bis 10 Vol. H_2O mit Zn verläuft rascher, als ohne H_2SO_4 (Schiff, A. **118**. 84).

Eigenschaften. Farbloses Gas von etwas süsslichem Geschmacke und Geruche; für sich allein nicht respirabel; Vögel sterben darin nach ca. 1/2 Minute, Kaninchen nach einigen Minuten; auf den Menschen üben kleine Mengen eine betäubende Wirkung aus, nebenher wird ein Gefühl von Wohlbehagen und Heiterkeit (deshalb auch Lustgas, Lachgas genannt) hervorgerufen; mit 0,25 Vol. O vermischt, kann es 1 bis 2 Minuten eingeathmet werden, bewirkt Ohrensausen, Wärme, Heiterkeit, eine Art Rausch, ohne Störung des Bewusstseins (Davy **1800**; Hermann, Müller's Archiv **1864**. 521); als Anästheticum empfohlen und in der zahnärztlichen Praxis viel verwendet; nach Nussbaum (Ph. C. **15**. 15) wurden bei 280 ausgeführten Narkosen 37 gänzliche Nichterfolge und ein Todesfall beobachtet, die Narkose dauerte 40 bis 100 Sekunden und war stets von starker Cyanose begleitet; für grössere Operationen ungeeignet; die Gefahr liegt beim Einathmen nur in dem Mangel von O. Gleiche Vol. von N_2O und O unter 2 Atm. Druck erhalten die Respiration normal, die Narkosen können auf beliebige Zeit ausgedehnt werden (Bert, C. r. **87**. 728). Die Wirkungen von tödtlichen Dosen von Strychnin werden unter Aufhebung des Krampfes durch Einathmen von N_2O zum Schwinden gebracht (Gaglio, A. C. F. **7**. 175). Die von Schür in Stettin als Narcoticum empfohlene Lsg. des Gases in H_2O hat in Folge geringen Gehaltes keine Wirkung (Winkler, D. **231**. 368). Nicht brennbar, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. SG. 1,3629 Berthollet; 1,614 Dalton; nach Dumreicher (Wiener Anz. **1880**. 161) bei 10° 1,52638, bei 30° 1,52524, bei 50° 1,52452, bei 100° 1,52336. Ausdehnungskoefficient, wie bei allen leicht coerciblen Gasen, etwas grösser als bei anderen, 0,0037067 (Jolly, P. A., Jubelband 82). 1 Vol. bei 0° ist 1,0453 Vol. bei 10°, 1,1202 Vol. bei 20°. Spez. Wärme bei 0° 0,1983, bei 100° 0,2212, bei 200° 0,2442 (Wiedemann, P. A. **157**. 1). Von H_2O wird es reichlich gelöst; 1 Vol. H_2O absorbirt bei 0° 1,3052 Vol., bei 5° 1,0954 Vol., bei 10° 0,9196 Vol., bei 15° 0,7778 Vol., bei 20° 0,6700 Vol., bei 25° 0,5962 Vol. N_2O; Absorptionskoeffizient $1,30521 - 0,045362t + 0,0006843t^2$ (Carius, A. **94**. 140); nach älteren Angaben von Henry, Dalton, Pleischl absorbirt 1 Vol. H_2O bei gewöhnlicher T. bis 18° 0,860 bis 0,708 Vol. Von Alk., Ae., flüchtigen und fetten Oelen wird es ebenfalls absorbirt; Absorptionskoeffizient für Alk. bei 760 mm $4,17805 - 0,069816t + 0,000609t^2$ (Carius). Durch Druck und Abkühlung kann es ziemlich leicht zur farblosen, sehr beweglichen Flüss. kondensirt werden; Tension nach Regnault (J. **1883**. 66) bei:

—25°	15694,88 mm Hg	0°	27420,97 mm Hg	+25°	46641,40 mm Hg
20°	17586,58 „ „	+ 5°	30558,64 „ „	30°	51708,55 „ „
15°	19684,33 „ „	10°	34019,09 „ „	35°	57268,08 „ „
10°	22008.05 „ „	15°	37831.66 „ „	40°	63359,78 „ „
5°	24579,20 „ „	20°	42027,88 „ „		

Sied. —87,9° bei 767,3 mm (Regnault). SG. bei 0° gegen H_2O von 0° 0,9369 (Andrejeff, A. **110**. 1). Lichtbrechungsvermögen geringer als bei allen anderen Flüss. (Faraday, A. ch. [3] **15**. 276). Erzeugt auf der Haut Brandblasen, mischt sich mit CS_2, Alk., Ae., bringt Hg zum Erstarrren; H_2O veranlasst explosionsartige Gasentwickelung und erstarrt dabei; Metalle verursachen beim Eintauchen Zischen, glühende Kohle schwimmt darauf unter lebhafter Verbrennung (Dumas).

Mit CS_2 gemischt erzeugt es im Vakuum T. von — 140° (Natterer, A. 54. 254). Beim raschen Verdunsten (Faraday), beim Durchleiten eines raschen Luftstromes (Wills, Ch. N. 27. 176), durch Abkühlen in fester CO_2 erstarrt es zu farblosen Kryst. (Faraday), zur schneeartigen, weissen Masse (Desprez, C. r. 28. 143; Wills); S. ungefähr —100° (Faraday), —115° (Natterer). Die Bildungswärme für (N^2,O) —17740 cal., (N,NO) + 3835 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 198); für (N_2,O) — 10,3 Cal. (Berthelot, C. r. 90. 779).

N_2O ist ziemlich indifferent. Bis 520° erh. erleidet es keine oder fast keine (1,5%) Zersetzung, gibt auch kein höheres Oxyd (Berthelot, C. r. 77. 1448); beim Leiten durch ein glühendes Rohr und durch die mittelst des Induktionsfunkens hervorgebrachte hohe T. zerfällt es in N_2 und O (Priestley, Berthelot l. c), bei längerer Wirkung des Funkens treten rothe Dämpfe (NO_2) auf (Grove, A. 63. 1; Buff und A. W. Hofmann, A. 113. 137). In Folge des Zerfalles durch hohe T. vermögen angezündeter P, glühende Kohle, ein glimmender Spahn in N_2O mit grösserer Lebhaftigkeit zu verbrennen, als in Luft; Körper, bei deren Verbrennung keine so hohe T. erzeugt wird, wie S, erlöschen angezündet beim Eintauchen in N_2O, P kann in N_2O geschmolzen, vergast werden, ohne sich zu entzünden; durch Berührung mit einem weissglühenden Stücke Fe, nicht mit rothglühendem, entzündet er sich; erh. B verbrennt in N_2O zu NB (Davy, Deville und Wöhler); ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Na_2CO_3 zersetzt N_2O unter Bildung von Na_2CrO_4 (Wagner, Fr. 21. 374). Mit dem gleichen Vol. H gemengt und durch den Funken entzündet oder durch ein glühendes Rohr geleitet, erfolgt Verpuffung zu H_2O und N; bei weniger H wird etwas HNO_3 gebildet (Priestley, Davy, Henry); Platinschwamm entzündet das Gemenge unter Bildung derselben Körper (Döbereiner, Dulong und Thénard; auch Cooke, Ch. N. 58. 103). Gemenge von N_2O mit H_2S, NH_3, PH_3, CH_4 verpuffen durch den Funken oder Erhitzen; CO gibt damit CO_2, N und O, indem der Ueberschuss von N_2O in seine Bestandtheile zerfällt (Henry). Durch $SnCl_2$ wird es weder bei gewöhnlicher, noch höherer T. verändert (Dumreicher l. c.). Metalle wie K und Na bei mässigem, Fe bei starkem Erhitzen verbrennen in N_2O fast wie in O; Sn, Zn, Mn oxydiren sich, wenn zum Glühen erh.; dabei bleibt N oder ein Gemenge von N und O übrig (Priestley, Gay-Lussac und Thénard, Davy). Durch dunkelrothglühenden Natronkalk, durch Erhitzen mit alkoholischem KOH auf 100 bis 200°, mit wässerigem KOH auf 300° wird es nicht verändert (Berthelot).

Konstitution. Dem SG. zufolge ist es N_2O, der O darin weniger innig gebunden als in NO; von $\overset{III}{N}$ abgeleitet kann es nur $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!O$ sein.

Anwendung. Zu kurz dauernden Narkosen, bei Zahnoperationen u. a.

Untersalpetrige Säure.

$H_2N_2O_2$; Konstitutionsformel: HO—N=N—OH; MG. 61,94;
100 Thle. enthalten 3,23 H, 45,24 N, 51,53 O.

Geschichtliches. Von Divers (Ch. N. **23**. 206) 1871 entdeckt; von ihm und besonders Zorn näher untersucht.

Bildung. Nur in der Form von Salzen bekannt. Durch Reduktion von KNO_3 mit Natriumamalgam, wobei auf 1 At. N 2 At. Na verbraucht werden (Divers l. c.); aus KNO_2 mit Natriumamalgam (Zorn, B. **10**. 1306); bei der Elektrolyse von wässeriger Lsg. von KNO_2 oder $NaNO_2$ unter Anwendung von Hg als —Pol (Zorn, B. **12**. 1509); beim Schmelzen von $NaNO_3$ mit Eisenfeile (Menke, Ch. N. **37**. 270) entsteht es nicht (Zorn, B. **12**. 1509; Divers und Haga, Ch. N. **49**. 45); durch Reduktion von Nitriten mit frisch gefälltem $Fe(OH)_2$ (Zorn, B. **15**. 1007, 1258) gleichfalls nicht (Divers und Haga l. c.).

Zur Darstellung wird in wässerige Lsg. von KNO_3 Natriumamalgam eingetragen, bis Bildung von KNO_2 erfolgt ist; durch mehr Natriumamalgam entweicht aus der kalt gehaltenen Lsg. N_2O; die stark alkalische Flüss. wird mit Essigsäure neutralisirt und mit $AgNO_3$ gelbes, fast unlösl. $Ag_2N_2O_2$ gefällt. Bei der Elektrolyse von Nitriten wird der Strom unterbrochen, sobald NH_3 auftritt, dann mit Essigsäure neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt, wie sonst; als Nebenprodukt tritt NH_3O auf (Zorn).

$Ag_2N_2O_2$, untersalpetrigsaures Silber (Divers), Nitrosylsilber, Silberhyponitrit (Zorn, B. **10**. 1306) ist in H_2O unlösl. wie AgCl, wlösl. in Essigsäure; in verd. Säuren lösl. ohne sofortige Zersetzung, aus der Lsg. fällbar durch Alkalien, Karbonate; stärkere Säuren zersetzen es unter Entwickelung von N, Bildung von HNO_2 und HNO_3; konz. HNO_3 oxydirt es unter Entwickelung rother Dämpfe; am Lichte, der Luft, auch durch Papier nicht verändert; lösl. in NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, daraus fällbar durch verd. Säuren, auch Essigsäure; wird durch H_2S, lösl. Chloride zersetzt; durch mässiges Erhitzen zerfällt es in Ag, $AgNO_3$ und NO (Divers); kann ohne Zersetzung bis 100° erw. werden, bei 150° erfolgt Explosion (van der Plaats, B. **10**. 1507); durch T.-Erhöhung, auch durch Erschütterungen erfolgen mitunter Explosionen von einer Heftigkeit, ähnlich denjenigen von NCl_3 (Zorn, B. **11**. 1630). Gibt mit C_2H_5J einen Aethyläther, dessen D. im CS_2-Dampfe und beinahe vollkommenem Vakuum bei 47° 4,14, bei 55° 3,94, bei 61° 3,06 ist; für $N_2(OC_2H_5)_2$ berechnet 4,08. Hiernach muss die mögliche einfachste Formel HNO verdoppelt werden, und die Verbindung kann als das Hydroxylprodukt der Diazogruppe ($\overset{II}{N_2}$) betrachtet werden. Als solches zerfällt der Ae. mit H_2O in der bei Diazoverbindungen bekannten Weise nach: $C_2H_5.O{-}N{=}N.O.C_2H_5 = N_2 + CH_3.COH + C_2H_5.OH$ unter Bildung von Aldehyd und Alk. (Zorn, B. **11**. 1630). Die zweibasische Natur der $H_2N_2O_2$ wird bestätigt durch die Bildung eines sauren Ba-Salzes beim Zufügen von ½ Mol. H_2SO_4 zum neutralen Salz $Ba(NO)_2$; das saure Salz entspricht der Formel

HO—N=N.O—Ba—O.N=N.OH (Zorn, B. **15.** 1007, 1258). Maumené (C. r. **70.** 149) wollte auf gleichem Wege wie Divers eine Verbindung $H_4N_2O_3$, Berthelot und Ogier (C. r. **96.** 30) $H_4N_4O_5$, oder als Anhydrid N_4O_3 erhalten haben; beide Beobachtungen beruhen nach Divers und Haga (l. c.) auf Analysenfehlern in Folge Unreinheit der betreffenden Salze; die Säure Berthelot's enthielt Nitrit oder Nitrat. Ausser den genannten Salzen wurden von Divers (Ch. N. **23.** 206) folgende Niederschläge durch das ursprünglich entstehende Na-Salz beobachtet: mit $ZnCl_2$ weiss; mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ weiss, flockig; mit $CuSO_4$ gelblich, olivengrün, flockig; mit $Hg_2(NO_3)_2$ schwarzgrün; mit $HgCl_2$ weiss, flockig; mit Alaun weiss; mit $MnCl_2$ weisslich; mit $FeSO_4$ weisslich, bald grün, dann röthlich werdend; mit Fe_2Cl_6 röthlichbraun. Die saure Lsg. von $Na_2N_2O_2$ entfärbt J-Lsg. sofort, reduzirt Lsg. von $KMnO_4$, von $K_2Cr_2O_7$ aber nicht; $FeSO_4$-Lsg. gibt auf Zusatz von H_2SO_4 die HNO_3-Reaktion.

Die wässerige Lsg. der freien Säure, aus $Ag_2N_2O_2$ mit HCl erhalten, ist ziemlich beständig, zerfällt bei längerem Stehen in N_2+H_2O (van der Plaats l. c.). Das durch Fällen von $Ag_2N_2O_2$ mit NH_4Cl entstehende NH_4-Salz zerfällt in wässeriger Lsg. bald von selbst unter Gasentwickelung (Divers, Ch. N. **23.** 206; Zorn, B. **11.** 2217).

Stickoxyd.

Stickstoffdioxyd.

NO; MG. 29,97; 100 Thle. enthalten 46,75 N, 53,25 O.

Geschichtliches. Van Helmont erhielt es zuerst durch Einwirkung von HNO_3 auf Metalle, verwechselte es aber mit CO_2; Mayow beobachtete 1669 die Bildung beim Lösen von Fe in HNO_3, auch die Absorption des Gases in der Auflösung von Fe, erkannte es jedoch nicht als besonderen Körper. Die Fähigkeit des aus Ag oder Fe mit HNO_3 dargestellten NO, bei Berührung mit Luft rothe Dämpfe zu bilden, beschrieb Boyle 1671; die Unfähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, war Hales 1727 bekannt; aber genauere Kenntniss des NO datirt erst seit Priestley, der es 1772 aus Cu und HNO_3 darstellte, Brogniart, der es 1777 aus Zucker und HNO_3 erhielt; seine Zusammensetzung wurde 1784 durch Cavendish ermittelt. Der von Priestley gegebene Namen Nitrous air wurde nur allmählich von dem antiphlogistischen Oxyde d'Azote verdrängt (Kopp, Gesch. Bd. 3. 232).

Bildung und Darstellung. NO kommt in der Natur nicht vor, da es sich mit O zu NO_2 verbindet. Es bildet sich aus den Elementen beim Verbrennen der verschiedensten Körper in atmosphärischer Luft; so beim Verbrennen von H (Lavoisier und Saussure; Kolbe, A. **119.** 176; A. W. Hofmann, B. 3. 365), von Holz, Holzkohle, Leuchtgas u. a. m.; vergl. auch bei HNO_2 und HNO_3. Nach Schönbein entsteht bei jeder Verbrennung in Luft NH_4NO_2, dessen Säure aus NO durch überschüssigen O gebildet wird; dasselbe gilt nach Kämmerer (B. **10.** 1684) in allen Fällen, in denen HNO_3 als Verbrennungsprodukt nach-

weisbar ist. Bildet sich aus NH_3 beim Leiten über glühenden Braunstein oder erh. calcinirtes $FeSO_4$ (Millner, Crell's Ann. 1795. **1.** 554); aus N_2O_3 und NO_2 bei der Zerlegung durch H_2O, durch Elektrolyse von HNO_3; aus allen O-reicheren Verbindungen des N durch Reduktion mit S, P, Kohle und organischen Substanzen, Metallen oder niedrigeren Oxyden derselben; aus NB mit Metalloxyden (Wöhler).

Zur Darstellung reduzirt man HNO_3 vom SG. 1,2 mit Cu nach: $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$; konzentrirtere Säure erzeugt N_2O; je verdünnter sie ist, und je mehr Erwärmung vermieden wird, desto reiner ist das Gas (Millon, C. r. **14.** 908); durch Einleiten in möglichst kalte, konz. Lsg. von $FeSO_4$ und Austreiben aus derselben durch Erwärmen erhält man es frei von N_2O (Carius, A. **94.** 138). Auch durch Erwärmen von $FeSO_4$ mit HNO_3, von einem Gemenge von $FeSO_4$ und $NaNO_3$ mit H_2SO_4, durch Eintragen von kryst. $NaNO_3$ in eine erw. Lsg. von $FeCl_2$ in HCl nach: $6FeCl_2 + 2NaNO_3 + 8HCl = 3Fe_2Cl_6 + 2NaCl + 4H_2O + 2NO$ (Gay-Lussac, A. ch. [3] **23.** 229). Aus SO_2 und HNO_3 entsteht es nach: $2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$; die hierbei eintretende Reduktion bis zu N_2O und N (Kuhlmann, Ch. C. **1874.** 94) findet bei gewöhnlicher T. nur insoweit statt, als bei Gegenwart von H_2O N_2O gebildet wird, N entsteht dabei nicht; trockenes NO und SO_2 sind bei Tn. bis 100° ohne Wirkung auf einander (Lunge, B. **14.** 2196). Aus einem mit H_2O befeuchteten Gemenge von KCNS und $Co(NO_3)_2$ oder einer Lsg. der beiden Salze im Verhältnisse von 4 Thln. zu 1 Thl. entwickelt sich beim Erwärmen ein regelmässiger Strom NO (Johnstone, Ch. N. **45.** 159); am reinsten wird es erhalten durch Füllung eines Kölbchens mit H_2SO_4, Zusatz von 2% $NaNO_2$ und etwas Hg; je nach der Grösse der Oberfläche des Hg entwickelt sich ein verschieden starker, ruhiger Strom von NO, das, über KOH geleitet und dadurch von N_2O_3 befreit, absolut rein ist (Emich, M. **13.** 73).

Eigenschaften. Farbloses Gas, Geruch und Geschmack unbekannt, irrespirabel wegen seiner sofortigen Vereinigung mit O zu NO_2; O-haltiges Blut wird durch NO in Folge Entziehung des O dunkel, bei mehr NO bildet sich Stickoxydhämoglobin (Hermann, Müller's Arch. **1865.** 469). SG. 1,041 (Thomson); 1,0888 (Bérard); 1,094 (Davy); 1,1887 (Kirwan). Durch 50 Atm. bei —110° nicht coërcibel (Faraday); bei 104 Atm. und —11° farblose Flüss., bei +8° selbst unter 270 Atm. Druck noch gasförmig (Cailletet, C. r. **85.** 1016); röthet nicht Lackmus; unterhält das Brennen der meisten Körper nicht. Die Bildungswärme für (N,O) —21575 cal., für (N^2O,O) —25410 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2.** 198); für (N,O) —43,4 Cal. (Berthelot, C. r. **78.** 162). 100 Vol. H_2O absorbiren bei 2° 30,895 Vol., bei 11,8° 28,165 Vol., bei 20,0° 26,573 Vol. NO (Bunsen, Gasom. Methoden, 2. Aufl. 227); ältere Angaben: bei gewöhnlicher T. absorbirt 1 Vol. H_2O 1/10 Vol. (Davy), 1/20 Vol. (Henry), 1/27 Vol. (Dalton). Absoluter Alk. löst zwischen 0° und 25°t und 760 mm $0,31606 - 0,003487t + 0,000049t^2$ Vol. Von FeO-Salzlsgn. wird es reichlich mit dunkelbrauner Farbe gelöst; die Lsg. enthält jedoch keine bestimmte Verbindung, wie Péligot glaubte, sondern die Menge des gelösten Gases

variirt bei gleichem Drucke mit der T.; enthält bei 1 Atm. und T. bis $+8^0$ auf $3FeSO_4$ 2NO, bei 8 bis 25° auf $2FeSO_4$ 1NO, bei 25° auf $5FeSO_4$ 1NO; die Dissociationsspannungen sind sehr beträchtlich; im Vakuum tritt fast vollkommene Abgabe des Gases, auch durch H völlige Verdrängung ein (Gay, C. r. **89.** 410). Zerfällt bei 520° nach: $NO=N+O$, $NO+O=NO_2$, $2NO=N_2O+O$, $2NO+O=N_2O_3$; die Bildung von N_2O überwiegt (Berthelot, C. r. **77.** 1448); vollständige Zersetzung erfolgt erst nahe beim S. des Pt; Ag auf die höchste, durch einen Glaser'schen Ofen erreichbare T. erh. zersetzt es nicht; durch eine durch den galvanischen Strom zum Weissglühen gebrachte Pt-Spirale wird es zersetzt (Emich, M. **13.** 78); durch colorimetrische Bestimmung und Vergleich mit der Färbung von N_2O_3-Gas wurde Zerlegung bei 700° von 0,5%, bei 900° von 3 bis 4%, bei 1200° einmal von 35%, das andere Mal von 62% beobachtet (Emich, M. **13.** 615). Durch den elektrischen Funken (Priestley), beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (Gay-Lussac) erfolgt Bildung von N und NO_2, bei Gegenwart von H_2O entsteht HNO_3; die durch den Funken hervorgebrachte T.-Erhöhung veranlasst die Bildung von N_2O, N_2O_3, N_2O_4 (Berthelot, C. r. **77.** 1448); durch dunkle Entladungen bilden sich N, O, N_2O, ferner aus $NO+O$ N_2O_3 (Berthelot, C. r. **82.** 1360). Ueber Wirkung des elektrischen Funkens vergl. auch Buff und A. W. Hoffmann (A. **113.** 138), Andrews und Tait (Proc. R. Soc. **10.** 247), Grove (A. P. **63.** 1).

Verhalten gegen reduzirend wirkende Körper: Ein Gemenge von NO mit H zu gleichen Volumen verpufft beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (Fourcroy und Thomson); verpufft nicht (Berthollet, Stat. chim. **2.** 145), auch nicht durch den Funken (Davy); wenn im Verhältniss von 3H : 5NO und unter einem Druck von mehr als 50 mm tritt Verpuffung ein annähernd nach: $2NO+H_2=N_2+H_2O+O$ (Cooke, Ch. N. **58.** 130); entzündet brennt das Gemenge an der Luft wohl nur auf Kosten des Luftsauerstoffes, daher erlischt eine H-Flamme in NO (Waldie, Phil. Mag. **13.** 89); Platinschwamm führt das Gemisch in NH_3 und H_2O über (Faraday, P. A. **33.** 149). Durch kochende, konz. Lsg. von HJ entstehen NH_3 und J (Chapman, Soc. [2] **5.** 166). Brennender S verlischt in NO; S-Dampf mit NO gemischt gibt durch den Funken N_2O_3 und SO_2, angeblich auch Bleikammerkryst. (Chevrier, C. r. **69.** 136). H_2S und NO zu gleichen Volumen gemischt bilden in kurzer Zeit etwas N_2O und $(NH_4)_2S$; wenn trocken, erfolgt die Reaktion am schnellsten (Thomson), erfolgt gar nicht (Leconte, A. ch. [3] **21.** 180). SO_2 wird bei Gegenwart von H_2O in einigen Stunden zu H_2SO_4 oxydirt, wobei N_2O entsteht (Pelouze, A. ch. **60.** 162). NH_3 mit NO gemischt verpufft durch den Funken, gibt bei gewöhnlicher T. langsam N, N_2O und H_2O (Gay-Lussac). Schwach brennender P erlischt, lebhaft brennender fährt fort zu brennen, fast wie in O, unter Bildung von P_2O_5 und N. PH_3 reduzirt bei gewöhnlicher T. zu N und N_2O (Dalton). Glühendes As wird unter Bildung von N oxydirt (Davy; Gay-Lussac). Glühende Kohle verbrennt darin lebhafter als in Luft unter Bildung gleicher Volumen N und CO_2 (Dalton); CO und NO geben kein verpuffbares Gemisch (Henry). CS_2-Dampf brennt mit NO gemischt mit glänzend grünlicher Flamme (Berzelius). $SnCl_2$ reduzirt es zu N_2O; Sn und

HCl (Ludwig und Stein, B. 2. 671), auch $SnCl_2$ (Dumreicher, Wien. Anz. 1880. 161) geben anfangs NH_3O, weiterhin NH_3. K verbrennt, wenn erh., lebhaft unter Bildung von N und sogen. Suboxyd, bei überschüssigem NO zu Superoxyd, weiterhin zu KNO_2 (Gay-Lussac und Thénard). BaS reduzirt beim Erhitzen zu N (Davy; Gay-Lussac). Zn verhält sich ebenso; Zn und HCl bilden NH_3 (Ludwig und Stein l. c.); feuchte Zinkspähne desgleichen (Priestley). Pb verhält sich wie Sn (Ludwig und Stein). Ueber ein feuchtes Cu-Zn-Paar geleitet, gibt es NH_3, kein N_2O oder N (Gladstone und Tribe, Ch. N. 47. 277). Zum Glühen erh. Fe reduzirt zu N (Davy; Gay-Lussac); feuchte Eisenspähne wirken wie Zn (Priestley); glühende Eisenspähne mit feuchtem NO ebenso (Milner).

Nach Sabatier und Senderens (C. r. 114. 1429) verhalten sich die Metalle bei T. unter 550°, bei welcher NO schon für sich Zersetzung erleidet, verschieden: die an der Luft unveränderlichen Metalle wie Ag, Pt u. s. w. sind ohne Wirkung, Hg bei seinem Sied., auch der Dampf desselben bei 450° bleibt unverändert, ebenso Al in Form von Feilspähnen; Zn, Cd, Cu, Fe in Blättchen oder Feilspähnen bedecken sich in Dunkelrothglut oberflächlich mit einer Oxydschichte, Pb wird schneller angegriffen, gibt gelbes PbO; die durch Reduktion erhaltenen, fein vertheilten Metalle reagiren bei Tn., bei denen NO für sich beständig ist, unter Bildung anderer Oxyde als die beim Erhitzen an der Luft entstehenden sind; so gibt Cu von 220° an chochenillerothes Cu_2O, in Dunkelrothglut erfolgt unter Erglühen Bildung von sehr glänzendem und schön gefärbtem Cu_2O; Fe erglüht in NO bei 200° und gibt grauschwarzes FeO; Co gibt bei 150° unter lebhaftem Erglühen kastanienbraunes CoO; Ni verbrennt bei 200° mit lebhafter Feuererscheinung zu gelbgrünem NiO; mit H ges. Pd-Schwamm erglüht bei 200° unter Bildung von NH_3 und H_2O, Pd selbst bleibt unverändert. Ti_2O_3 geht ohne Erglühen in TiO_2 über; SnO unter lebhafter Feuererscheinung in SnO_2, Cu_2O bleibt unverändert, MnO, durch H aus MnO_2 dargestellt, geht, ohne Erglühen, in Mn_3O_4, Mo_2O_3 unter lebhaftem Erglühen in violettes MoO_2, WoO_2 unter Erglühen in Wo_2O_5, UO_2 unter Erglühen in schwarzes U_2O_5 über; V_2O_3 bei 500° in NO unveränderlich.

Verhalten gegen oxydirend wirkende Körper. Bildet an der Luft oder mit O rothe Dämpfe von NO_2 (Gay-Lussac); bei Abwesenheit von H_2O ist das Verhältniss beider Körper zu einander ohne wesentlichen Einfluss auf diese Bildung (Gay-Lussac; Péligot); die absolut trockenen Gase wirken sofort auf einander (Emich, M. 13. 86); im glühenden Rohr bildet sich aus O und überschüssigem NO N_2O_3 (Hasenbach, J. pr. [2] 4. 1); bei Gegenwart von H_2O führt überschüssiger O alles NO in HNO_3 über (Schlösing, A. ch. [3] 40. 479); O mit H_2O von 52° abgesperrt veranlasst beim Zuleiten von NO schwache Verpuffung (Lampadius, J. pr. 4. 291). Mit wässeriger Lsg. von H_2O_2 entstehen HNO_2 und HNO_3 (Schönbein, J. pr. 81. 265). Mit Cl_2O erfolgt bei gewöhnlicher T. Verpuffung nach: $2NO + 2Cl_2O = N_2O_4 + 2Cl_2$; wässerige Lsg. oder Hypochlorite geben HNO_3 neben Cl (Balard). Beim Einleiten in N_2O_4 oder HNO_3 wird HNO_2 gebildet; die Oxydation ist abhängig von der Konzentration der HNO_3, solche vom SG. 1,15 ist ohne Wirkung, vom SG. 1,25 oxydirt

zu N_2O_3 und färbt sich blau, vom SG. 1,35 gibt N_2O_3 und N_2O_4 und färbt sich grün, vom SG. 1,45 gibt N_2O_4 und färbt sich gelbroth, vergl. Marchlewski (B. **24**. 3271). In H_2O suspendirtes PbO_2, Mennige, MnO_2, Ag_2O geben Nitrite, $KMnO_4$ und Au_2O_3 Nitrate, resp. HNO_3 (Schönbein, wegen $KMnO_4$ vergl. Böhmer, Fr. **21**. 212). PbO_2, Ag_2O, CrO_3 werden reduzirt; dabei wird das bei 450° für sich beständige PbO_2 schon bei 150° zu PbO, das bei weniger als 200° beständige Ag_2O bei 170° zersetzt; MnO_2 reagirt von 400° an unter Bildung von Mn_2O_3; in H_2O suspendirtes PbO_2, Ag_2O, MnO_2 geben bei Luftabschluss mit NO geschüttelt Nitrite (Sabatier und Senderens; C. r. **114**. 1476).

Durch Lsg. von Pyrogallol in KOH werden nach Russell und Lapraik (Ch. N. 35. 191) 58 bis 59 NO absorbirt; mit O ges. Lsg. nimmt bis 76% auf; Pyrogallol für sich ist ohne Wirkung; KOH allein absorbirt 75 bis 77% des Gases, aber viel langsamer; das unabsorbirte Gas besteht aus 90 N_2O, 2 NO und 8 N; somit ist NO zersetzt worden; vergl. auch Lechartier (C. r. **89**. 308); über Hg abgesperrtes NO reagirt bei 125° (durch Erwärmen mit Amylalkoholdampf) mit KOH nach: $4NO + 2KOH = N_2O + 2KNO_2 + H_2O$ oder $3NO + KOH = N + 2KNO_2 + H_2O$ (Emich, M. **13**. 90).

Verbindungen. Mit H_2O bei 0° und 10 Atm. Druck, bei 12° und 43 Atm., bei mehr als 12° überhaupt nicht, zu einem sehr unbeständigen Hydrat vereinbar (Villard, C. r. **106**. 1602). Gibt mit $SbCl_5$, $BiCl_3$, Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6 zum Theil kryst. Verbindungen, die durch H_2O leicht zersetzt werden (Besson, C. r. **108**. 1012).

Die Konstitution kann dem SG. entsprechend nur N=O sein, indem entweder der N zweiwerthig ist, oder —N=O, wenn N dreiwerthig ist; in diesem Falle ist es als unges. Verbindung anzusehen; eine mögliche ges. Verbindung O=N—N=O ist bis jetzt nicht bekannt.

Stickstofftrioxyd.

Salpetrigsäureanhydrid.

N_2O_3; Konstitutionsformel O=N—O—N=O; MG. 75,90; 100 Thle. enthalten 36,92 N, 63,08 O.

Geschichtliches. Glauber beobachtete 1648, dass rauchende HNO_3 bei einer bestimmten Konzentration blau wird, und nahm an, da er mit Salpeter und As_2O_3 arbeitete, dass die blaue Farbe vom As herrühre; Kunckel erhielt eine grüne Säure, deren Farbe er von einem Gehalte an Cu ableitete. Scheele zeigte 1774, dass die Entwickelung rother Dämpfe beim Vermischen einer Säure mit geglühtem Salpeter auf der Bildung einer eigenthümlichen Säure beruhe, welche er als phlogistische, d. h. reduzirte, Salpetersäure bezeichnete, und beobachtete auch ihre Verdrängung aus Salzen durch organische Säuren. Die Beziehungen zum NO und zur HNO_3 folgerte Lavoisier 1776 aus seinen Versuchen über die Zersetzung der letzteren; der Unterschied zwischen N_2O_3, damals untersalpetrige Säure genannt, und N_2O_4, damals salpetrige Säure genannt, wurde 1816 auf Grund der Untersuchungen von Ber-

zelius, Gay-Lussac, Dulong angenommen (Kopp, Gesch. Bd. 3. 233 ff.).

Vorkommen. N_2O_3 kommt nicht vor, wohl aber Salze der HNO_2; vergl. darüber bei dieser.

Bildung und Darstellung. Aus NO im Ueberschuss und O beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (Hasenbach, J. pr. [2] **4.** 1); aus NO_2 und NO auf gleiche Weise (Hasenbach): in der Kälte erfolgt theilweise Bildung (Péligot, A. **39.** 327); aus NO_2 und H_2O (Fritzsche, J. pr. **19.** 179; **22.** 14; **53.** 86). Zur Darstellung wird zu dem aus rother, rauchender HNO_3 bei möglichst niedriger T. abdestillirten NO_2 oder N_2O_4 (92 Thln.) bei —20° H_2O (45 Thle.) tropfenweise zugefügt, wobei fast kein NO entweicht, und die Flüss. sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere, dunkelblau gefärbte im Wesentlichen aus N_2O_3, die obere, grasgrüne aus einer Lsg. von N_2O_3 und NO_2 in HNO_3 besteht; bei der Dest. in niedriger T. beginnt die untere Flüss. schon bei 0° zu sieden, und unter reichlicher Entwickelung von NO und Steigen des Sied. geht in die stark gekühlte Vorlage eine rein indigoblaue Verbindung über, die nahezu nur aus N_2O_3 besteht: der Destillationsrückstand ist NO_2, entstanden nach: $N_2O_3 = NO + NO_2$ (Fritzsche). Beim Einleiten von NO in HNO_3 vom SG. 1,25 bildet sich eine blaue, N_2O_3 enthaltende Flüss., durch deren vorsichtige Dest. etwas N_2O_3 erhalten werden kann; durch Dest. grösser Mengen in einer Batterie verwendeter und blau gefärbter HNO_3 konnte Fritzsche ein rein blaues Dest. mit wenigstens 93,4 N_2O_3 abscheiden. Die durch Einwirkung von 8 Thln. HNO_3 vom SG. 1,25 auf 1 Thl. Stärke entstehenden Produkte, die oftmals als N_2O_3 bezeichnet werden, enthalten nach Péligot (l. c.) etwas N_2O_3 neben vielen anderen Körpern; das durch ein U-Rohr bei —20° geleitete Gas kondensirt sich zu einer bei niedriger T. farblosen, bei gewöhnlicher T. grünen Flüss.; der bei — 2° siedende Antheil derselben entspricht dem N-Gehalte von 33 % nach einem Gemenge von N_2O_3 (N 36,92 %) und NO_2 (N 30,50 %); durch Fraktioniren ist ein solches Gemenge nur sehr schwer zu trennen (Hasenbach l. c.). Nach Streiff (B. **5.** 285) bildet sich durch Zutropfen von H_2O zu Bleikammerkryst. nach: $2SO_2(NO_2)OH + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$ ein regelmässiger Strom von N_2O_3.

Eigenschaften. In dem Zustande von Reinheit, wie bisher erzielt, bei —10° schön indigblaue Flüss., bei Zimmer-T. gelbgrün, durch Abkühlen wieder blau, doch blässer als ursprünglich (Fritzsche); bei —30° noch nicht fest (Fritzsche, Hasenbach); ganz reines N_2O_3 wird nach Birhaus (C. r. **109.** 63) bei —82°, etwas N_2O_4 enthaltendes bei —52 bis —54° fest. Sied. unter 0°, vielleicht noch niedriger (Fritzsche), +2° wobei Zersetzung eintritt (Hasenbach); Dampf gelbroth (Fritzsche), braun (Luck, Fr. **8.** 402); der Dampf besteht nicht aus N_2O_3, sondern aus $NO_2 + NO$ (Ramsay und Cundall, Ch. N. **51.** 102); diese Zersetzung tritt schon bei +4° ein (Geuther, A. **245.** 96); die Nichtexistenz von dampfförmigem N_2O_3 wird dadurch wahrscheinlich, dass der Dampf von N_2O_3 dieselben Absorptionslinien zeigt, wie der von NO_2 (Luck l. c.). Die Ursache dieser Erscheinung

kann sein, dass entweder N_2O_3 in $NO_2 + NO$ zerfällt, dass das Spectrum von N_2O_3 das von NO_2 ist, oder dass aus $4NO_2$ sich $N_2O_3 + N_2O_5$ bilden; die erstere Zersetzung ist wahrscheinlicher (Luck l. c.). Nach Lunge (B. **12.** 357) findet vollständiger Zerfall von N_2O_3 selbst bei 150° nicht statt; durch einen enormen Ueberschuss von O gelingt es nicht, den Dampf zwischen +4° und +153° vollständig in NO_2 überzuführen, was unter der Annahme von $NO_2 + NO$ der Fall sein müsste. Nach Witt (Ch. C. **1880.** 226) ist die Wirkung von N_2O_3 auf organische Amide dieselbe, wie die von NO_2; es bilden sich Diazoverbindungen aus NO_2, der Rest, d. i. NO, entweicht als solches. Das MG. ist nach der Raoult-schen Methode nicht bestimmbar, da auch hierbei Dissociation eintritt; nach der Gefrierpunktmethode gefunden 80,9 bis 92,7, statt 75,90 berechnet (Ramsay, Ch. N. **61.** 91). Die Bildungswärme für (N_2O_3)-Gas —11,1 Cal. (Berthelot, C. r. **90.** 779), für (N^2,O^3,aq) Bildung von Anhydrid in wässeriger Lsg. —6820 cal., für (2NO,O,aq) Bildung aus NO in wässeriger Lsg. +36330 cal. (Thomsen, Therm. Unters. **2.** 199). Von eiskaltem H_2O wird N_2O_3 in erheblicher Menge zur farblosen bis blauen Flüss. gelöst; ob unter Bildung von HNO_2, ist fraglich; die Lsg. hält sich bei gewöhnlicher T. mehrere Tage, beim Kochen erfolgt Zerfall (Frémy, C. r. **79.** 61).

Die Dämpfe scheinen ausser der reizenden Wirkung auf die Schleimhäute auch giftige Eigenschaften zu haben; 30 Stunden nach dem Einathmen solcher Dämpfe erfolgte einmal der Tod eines Menschen, ohne dass im Blute irgend welche Anomalie nachweisbar war (Schmieden, C.-Bl. für klin. Med. **13.** 209). Auch als Desinfektionsmittel für Dejektionen, Sputa u. s. w. empfohlen; Verwendung hierzu in Form einer Schmelze von 1 kg $NaNO_2$ und 1 kg Gips und Mischen der gepulverten Masse mit 2 kg $HNaSO_4$ und 1 kg Gips. Die trocken aufzubewahrende Mischung entwickelt mit H_2O sofort N_2O_3 (Bornträger, Ph. C. **33.** 117). Durch Erhitzen wird N_2O_3 zerlegt in NO_2 und NO (Fritzsche, Luck); durch H in statu nascendi zu NO, N_2O, N, NH_3O, NH_3 reduzirt; H_2S gibt NH_4NO_3 und S; die Geschwindigkeit der Zersetzung von N_2O_3 in saurer Lsg. durch HNO_3 wächst proportional mit der Konzentration der HNO_3 (Montemartini, R. A. L. **1892.** I. 63); nach Marchlewski (Zeitschr. anorg. Chem. **2.** 18) ist dies nicht der Fall; aus festen Nitriten wird durch konz. HNO_3 nur N_2O_3 entwickelt, auf Zusatz von H_2O erfolgt die Zersetzung unter Aufschäumen (Veley, Ch. N. **66.** 13). Glühende Metalle verwandeln sich in N_2O_3 in Oxyde unter Abscheidung von N (Dulong), bei weniger hoher T. unter Bildung von NO (Marchand, J. pr. **32.** 492). Durch O erfolgt Oxydation, ebenso durch $HClO_3$, die in $HClO_2$ (Millon), weiterhin in HCl übergeht (Toussaint, A. **137.** 114); H_2O_2, PbO_2, Ag_2O_2, MnO_2, $HMnO_4$, $AuCl_3$, OsO_4 oxydiren N_2O_3. Mit stark abgekühltem PCl_3 bildet es $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, $POCl_3$, NOCl, N und NO, mit PBr_3 nur P_2O_5 und $POBr_3$, kein $P_2O_3Br_4$ (Geuther und Michaelis, B. **4.** 766).

Die Konstitution ist wahrscheinlich durch O=N—O—N=O auszudrücken; Günsburg (A. W. **68.** 498) hat die Formel $ON—NO_2$ vorgeschlagen, nach der die Nitrite $R—NO_2$ wären.

Salpetrige Säure.

HNO_2; Konstitutionsformel NO.OH; MG. 46,93; 100 Thle. enthalten 80,87 N_2O_3, 19,13 H_2O.

Geschichtliches siehe bei N_2O_3.

Vorkommen. Salze der HNO_2 (Nitrite) finden sich in der Luft, in den meteorischen Niederschlägen; in 1 l Regenwasser 1,425 bis 1,71 mg N_2O_3 (Chabrier, C. r. **68**. 540); im Winter und Frühjahr mehr Nitrit als Nitrat, im Sommer mehr Nitrat als Nitrit; in 1 l 0,7 bis 0,8 mg N_2O_3 gegen 0,01 bis 0,04 N_2O_5 (Winter), 0,0 bis 0,35 mg N_2O_3 gegen 0,83 bis 2,76 N_2O_5 (Sommer) (Chabrier, C. r. **73**. 485). In der Ackererde, wo sich die Nitrite nicht in den oberen Schichten anhäufen, wie die der HNO_3, sondern allmählich verschwinden; in 1 kg Kulturboden gefunden 0,75 bis 4,52 mg N_2O_3 (Chabrier, C. r. **73**. 186, 249); aus dem Boden gehen Nitrite in Grund-, Brunnen-, Drainwasser etc. über; in den Materialien und Produkten der Salpeterfabrikation (Chabrier, C. r. **68**. 540), im Mauersalpeter, Chilisalpeter. Der Schönbein (J. pr. **88**. 460) angeblich in Pflanzentheilen gelungene Nachweis von Nitriten konnte von ihm selbst (J. pr. **105**. 206) nicht aufrecht erhalten werden. Im thierischen Organismus finden sich Spuren von Nitriten im Speichel, Nasensekret; dem Organismus zugeführtes NH_3 geht als $NH_4.NO_2$ in den Harn über (Bence Jones, A. **74**. 342; **82**. 368; **92**. 90), es geschieht dies nicht (Jaffé, J. pr. **59**. 238).

Bildung und Darstellung. Wie bei NO angegeben, bildet sich bei der Verbrennung aller möglichen Körper in der Luft zunächst NO, durch Vereinigung desselben mit O weiterhin N_2O_3 resp. Salze von HNO_2. Die von Schönbein (A. **124**. 1) beschriebene Bildung bei der Verdunstung von H_2O an der Luft, bei der aus N_2 und $2H_2O$ NH_4NO_2 entstehen sollte, findet nach Carius (A. **174**. 311), sowie Weith und Weber (B. **7**. 1795) niemals statt. Für die Verhältnisse in der Natur ist die Bildung von HNO_2 durch den elektrischen Funken wichtig; sie erfolgt in trockener, wie feuchter Luft (Böttger, Ch. C. **1879**. 734); nicht bloss in feuchter, wie früher angenommen wurde (Böttger, J. pr. **73**. 494; Perrot, C. r. **49**. 204; H. Buff und A. W. Hofmann, A. **113**. 140). NH_3 wird durch den O der Luft bei Gegenwart von Pt, auch von Zn, Cu, Fe (Koppel, A. P. [3] **20**. 567) bei gewöhnlicher, wie höherer T., und dabei schneller in NH_4NO_2 verwandelt. Dass hierbei das NH_3 die Quelle für HNO_2 darstellt, beweist die Verbrennung von NH_3-haltigem Leuchtgas, bei der NH_4NO_2 entsteht, während aus NH_3-freiem keines gebildet wird (Wright, Ch. N. **38**. 240). Nascirender H kann durch die bei seiner Vereinigung mit O erfolgende Spaltung eines Mol. O_2 das zweite At. O zu energischen Oxydationswirkungen, auch zur Oxydation von NH_3 zu NH_4NO_2 anregen (Hoppe-Seyler, B. **12**. 1551). Für die Bildung von Nitriten in der Ackererde von grösster Wichtigkeit ist der neuester Zeit (vergl. Jahrb. Gährungs-Organismen von A. Koch, **1890**. 97) gelungene Nachweis von Mikroorganismen, die N in Form von NH_4-

Salzen zu Nitriten zu oxydiren vermögen (Percy und Grace Frankland, Lond. Roy. Soc. Trans. **1890**. 107; Warington, Ch. N. **61**. Nr. 1582); aus Wiesenboden gelang in mit $CaCO_3$ versetzter Lsg. von NH_4Cl die Isolirung von Organismen, die NH_3 oder NH_4-Salz zu Nitrit oxydiren, auf solche aber keine weitere Wirkung äussern, $Ca(NO_3)_2$ nicht reduziren, den N des Asparagin, Harn, Harnstoff, der Milch zu HNO_2 oxydiren, ohne organische Substanzen zu leben vermögen, indem sie aus Karbonaten C zu assimiliren vermögen, deren nitrificirende Thätigkeit durch saure Karbonate von Ca und Na begünstigt, durch Na_2CO_3 gehindert wird (Warington, Ch. N. **53**. 296); dieselben können ihren Bedarf an C und N ausschliesslich der Atmosphäre entnehmen (Müntz, A. ch. [6] **11**; auch C. r. **92**. 499); durch andere Organismen kommt es zur Bildung von Nitraten (vergl. bei HNO_3, Winogradsky). Nitrite entstehen aus NO durch weniger oder höchstens 0,25 Vol. O bei Gegenwart von KOH (Gay-Lussac; Emich, M. **13**. 90), durch H_2O_2 (Schönbein), PbO_2, Ag_2O neben Ag (Schönbein), $Hg_2(NO_3)_2$ (Péligot), MnO_2 (Schönbein); durch Schmelzen von Nitraten für sich, im H-Strome, mit Kohle, Pb; bei der Elektrolyse wässeriger Lsgn. von Nitraten (Schönbein); durch Einwirkung von K, Na, Zinkamalgam, Cd, Pb auf dieselben, nicht durch Sn, Al, Fe (Schönbein); Natriumamalgam bildet zuerst Nitrit, weiterhin $R_2N_2O_2$ (Divers l. c.). Viele Bakterien vermögen Nitrate zu Nitriten zu reduziren (Laurent, Ann. Inst. Pasteur **4**. 722; dort auch Zusammenstellung früherer Arbeiten). Sie entstehen ferner bei durch Mikroorganismen veranlassten Fäulnissprozessen (Schlösing, C. r. **66**. 237; Meusel, Tagbl. Naturf.-Vers. **1875**. 55), bei der Milchsäuregährung (Schlösing), durch Albuminate, Leim, Stärke, Zucker, Harn, Hefe u. s. w. (Schönbein).

Zur Darstellung von Nitriten leitet man die beim Erwärmen von HNO_3 (SG. 1,25) mit Stärke (Péligot) oder As_2O_3 (Luck) sich bildenden rothen Dämpfe, d. i. ein Gemenge von N_2O_3 und NO_2 in Lsgn. von Alkalien, alkalischen Erden, Karbonaten bis zur Neutralisation und trennt die sich bildenden, schwerer lösl. Nitrate von den Nitriten durch Kryst.; aus auf solche Weise darstellbarem Ba-Salz entstehen mit Sulfaten die Salze der betreffenden Metalle; oder man fällt durch Schmelzen erhaltenes unreines $NaNO_2$ mit $AgNO_3$, kryst. das wlösl. $AgNO_2$ aus H_2O um und zersetzt dieses durch Chloride (vergl. Mitscherlich, Lehrb. **1**. 455, auch Fischer, P. A. **21**. 160). Durch Schmelzen von $Ba(NO_3)_2$ und Reinigung des entstandenen $Ba(NO_2)_2$ mit CO_2 zur Entfernung von BaO, mit Alk. zur Abscheidung des unzersetzten $Ba(NO_3)_2$ (Fischer, P. A. **74**. 115; Hampe, A. **125**. 334).

Eigenschaften. Reines Hydrat HNO_2 ist nicht bekannt; N_2O_3 sinkt in H_2O unter (Hasenbach), löst sich darin bei 0° reichlich und ohne Zersetzung zur klaren Flüss., die wenig über 0° viel NO entwickelt (Fritzsche) und dann HNO_3, entstanden nach: $3N_2O_3 + H_2O = 4NO + 2HNO_3$, enthält (Mitscherlich); bei viel H_2O ist die Lsg. von N_2O_3 ziemlich beständig, bei gewöhnlicher T. einige Tage haltbar, beim Kochen allmählich in NO und HNO_3 zerfallend; indifferente Körper, wie Sand, Gyps, Kohle veranlassen sofortige Zersetzung (Frémy, C. r. **70**. 61). Die Bildungswärme von HNO_2 in wässeriger

Lsg. ist für $(N,O^2,H,aq) + 30770$ cal., für $(NO,O,H,aq) + 52345$ cal. (Thomsen, Therm. Unters. Bd. 2. 199).

Die Konstitution der Säure ist wahrscheinlich O=N—OH; die Salze entsprechen der Formel RNO_2 (normale Nitrite); doch sind auch Salze R_3NO_3 und $R_4N_2O_5$ bekannt (basische Salze); sie sind von dem nicht bekannten Orthohydrat $N(OH)_3$ und Pyrohydrat $(OH)_2N—O—N(OH)_2$ abzuleiten. Die Nitrite sind weiss oder gelb, zumeist kryst.; die Alkalisalze reagiren neutral, nach Rose alkalisch; sind schmelzbar, erstarren kryst., durch höhere T. zersetzlich; die Salze mit K, Li, Ca, Mg, Mn sind zerfliesslich, alle andern llösl. mit Ausnahme des schwerlösl. $AgNO_2$, Alkalinitrite bilden mit Nitriten von Schwermetallen, auch solche unter einander, Doppelsalze; KNO_2 mit Nitriten der Erdalkalimetalle und $Ni(NO_2)_2$, $Co(NO_2)_2$ Tripelsalze (Fischer, Schultz-Sellack). Bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf $AgNO_2$ bildet sich ein Gemenge von Nitrit ON.OR und Nitroalkyl $R.NO_2$, woraus auf eine theilweise Umlagerung der Atome bei dieser Reaktion zu schliessen ist (V. Meyer, A. **171.** 1; vergl. auch Konstitution des N_2O_3).

Die wässerige Lsg. der Säure oxydirt SO_2 bei gewöhnlicher T. zu H_2SO_4, was HNO_3 nicht vermag (R. Weber, P. A. **127.** 543); bei Gegenwart von viel H_2O entsteht N_2O, von weniger H_2O oder beim Einleiten von SO_2 in die Lsg. von N_2O_3 in H_2SO_4 vom SG. 1,4 N_2O (R. Weber, P. A. **130.** 277); bei gewöhnlicher T. entstehen die sogen. S—N-Säuren (vergl. diese), in der Wärme NO, N_2O und NH_3 (Frémy, C. r. **70.** 61). Mit Harnstoff tritt Zerfall nach: $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 4N$ ein (Millon, A. ch. **8.** 233); bei Ueberschuss von Harnstoff, besonders in kalter Lsg., nach: $2CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + 4N$ (Wöhler und Liebig, A. **26.** 261; Claus, B. **4.** 140; auch Ludwig und Kromayer, A. P. [2] **100.** 1). Die Salze zerfallen in höherer T. zu Oxyd, N und O; $AgNO_2$ gibt Ag und NO_2 (Péligot), $AgNO_3$ neben NO, N_2O_3, NO_2 (Divers, Soc. [2] **9.** 85); beim Erhitzen in H_2O-Dampf Ag und NO_2 (Divers); mit brennbaren Körpern verpuffen sie. In wässeriger Lsg. zerfallen die Salze beim Kochen nach: $3RNO_2 + H_2O = RNO_3 + 2ROH + 2NO$ (Berzelius); oxydiren sich dabei zu Nitraten (Berzelius); durch H_2SO_4 wird daraus NO entwickelt, in der Lsg. findet sich NO_2 und HNO_3 (Gay-Lussac); sie werden durch schwache Säuren, wie Essigsäure, zersetzt (Feldhaus, Péan de Saint-Giles); durch Cl, Br, PbO_2 langsam, MnO_2 werden sie oxydirt; von $HMnO_4$ nur bei Gegenwart von Säuren; durch H_2O_2, K_2O_4, Na_2O_2, BaO_2 nicht; von H_2O_2 bei Gegenwart von Pt dagegen wohl (Schönbein, Péan de Saint-Giles); aus $Hg_2(NO_3)_2$ und $AuCl_3$ scheiden sie die Metalle ab (Fischer); aus MnO- und FeO-Salzen fällen sie unter Entweichen von NO die Hydroxyde (Fischer). Alle reduzirend wirkenden Körper führen Nitrite in NH_3, mitunter in NH_3O oder $H_2N_2O_2$ über (vergl. diese).

Nachweis der HNO_2. Auf Zusatz von Nitriten, selbst in höchst geringen Mengen, und H_2SO_4 zu KJ wird J frei, nachweisbar durch Violettfärbung von CS_2 oder $CHCl_3$; auf Zusatz von Nitriten und H_2SO_4 zu ZnJ_2-Stärkelsg. entsteht blaue Jodstärke; in HNO_2-haltigem H_2O bildet sich durch 1 bis 2 ccm verd. H_2SO_4 und 1 ccm einer

farblosen Lsg. von Metaphenylendiaminsulfat $[C_6H_4(NH_2)_2.H_2SO_4]$ gelbe bis gelbbraune Färbung, herrührend von Bismarckbraun, Triamidoazobenzol; durch Zusatz von 1 ccm farbloser Sulfanilsäurelsg., von 1 ccm verd. H_2SO_4 und nach 5 bis 10 Min. von 1 ccm farbloser Lsg. von α-Naphtylaminsulfat tritt Rosa- bis Rothfärbung ein; von den genannten Proben ist die letzte die empfindlichste und reicht noch zum Nachweis von 0,001 g in 100000 Thln. H_2O hin. Für grössere Mengen von Nitriten kann Bildung von NO durch Zusatz von Essigsäure und $FeSO_4$ und Braunfärbung des letzteren durch NO (Ernst, Z. 1860. 19), Blaufärbung einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl (Leusser, J. pr. 82. 50), Gelbfärbung einer Lsg. von Indigokarmin auf Zusatz von H_2SO_4 und HCl oder NaCl bei gewöhnlicher T. benutzt werden.

Stickstofftetroxyd.

Untersalpetersäure, salpetrige Salpetersäure, Nitroxin, Nitryl.

N_2O_4 in niedriger, NO_2 in höherer T.; MG. 91,86; 100 Thle. enthalten 30,50 N, 69,50 O.

Geschichtliches. Die Bildung rother Dämpfe beim Zusammenkommen von NO mit Luft beschrieb zuerst Boyle 1671; die rothe Farbe und rothen Dämpfe von aus Salpeter durch Dest. mit Vitriol, Thon, Alaun dargestellter HNO_3 galten bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als dieser Säure eigenthümlich; zwischen NO und HNO_3 wurde bis 1816 nur eine intermediäre Verbindung angenommen, und die Existenz von NO_2 als besonderer Verbindung erst durch die Arbeiten von Berzelius, Gay-Lussac, Dulong festgestellt (Kopp, Gesch. Bd. 3. 233).

Vorkommen. In der Natur findet sich N_2O_4 nicht, da es mit H_2O sofort in HNO_2 und HNO_3 zerfällt.

Bildung und Darstellung. Beim Zusammentreffen von NO mit O bei Ausschluss von H_2O oder Basen (Gay-Lussac, A. ch. 1. 394); dabei vereinigen sich 2 Vol. NO mit 1 Vol. O zu 2 Vol. N_2O_4; bei Ueberschuss von O entsteht nur N_2O_4, sonst auch N_2O_3 (Dulong, A. ch. 2. 317); in höherer T. und bei Ueberschuss von NO bildet sich N_2O_3 (Hasenbach, J. pr. [2] 4. 1). Durch Einleiten eines O- oder Luftstromes in das aus HNO_3 und As_2O_3 erhältliche Gemenge von N_2O_3 und N_2O_4 (Hasenbach l. c.). Durch Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$ nach: $Pb(NO_3)_2 = N_2O_4 + PbO + O$ (Gay-Lussac l. c.). Durch Einwirkung von $SO_2(NO_2)OH$ auf KNO_3 nach: $NO_2.OK + SO_2(OH)NO_2 = NO_2.NO_2 + SO_2(OH)(OK)$ (Girard und Pabst, Bl. [2] 30. 531). Aus $NO_2.Cl$ und $AgNO_2$ (Exner, Wien. Anz. 1872. 59); aus NOCl und KNO_3 (Girard und Pabst l. c.).

Zur Darstellung leitet man das trockene Gemenge von 2 Vol. NO und etwas mehr als 1 Vol. O zuerst durch eine mit Porzellan-

stücken gefüllte U-Röhre, dann durch eine, durch eine Kältemischung auf —20° abgekühlte, derartige Röhre; hierbei kondensirt sich N_2O_4 zur grünlichen Flüss. (Dulong); bei Abwesenheit jeder Spur H_2O werden farblose Kryst. erhalten, die mit sehr wenig H_2O zur grünen Flüss. zerfliessen (Péligot, A. ch. **54.** 17, 77; **58.** 87). Durch Erhitzen von ganz trockenem $Pb(NO_3)_2$ und Kondensiren der entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung erhält man zuerst eine etwas H_2O enthaltende grünliche, dann eine farblose Flüss., zuletzt die H_2O-freie N_2O_4 in Kryst. (Péligot); Zusatz von $CrO_2(OK)Cl$ bei der Dest. wenden Playfair und Wanklyn (Soc. **15.** 142) an; Hasenbach (l. c.) leitet durch das Destillat einen O-Strom. Durch Dest. von rother, rauchender HNO_3 bei möglichst niederer T. und Abkühlen des Destillats in einer Kältemischung bilden sich zwei nicht mit einander mischbare Flüss., von denen die untere ein Gemenge von HNO_3 und N_2O_4, die obere N_2O_4 mit wenig HNO_3 ist; durch Abheben derselben und neuerliche Dest. wird aus ihr N_2O_4 erhalten (Mitscherlich, Lehrb. **1.** 345).

Eigenschaften. Flüss., die bei —20° farblos, bei —10° fast farblos, bei 0 bis 10° blassgelb, von 15° an pomeranzengelb ist, sich um so dunkler färbt, je höher die T. (Dulong); kryst. bei —20° in farblosen Säulen (Péligot, Fritzsche, J. pr. **19.** 179; **22.** 14; **53.** 86); S. —9° (Péligot), —10,14° (Ramsay, Ch. N. **61.** 91), —11,5 bis —12° (Müller, A. **122.** 1), —13,5° (Fritzsche); Erstarrungspunkt unter —16° (Péligot), unter —21,3° (Deville und Troost, C. r. **64.** 237), —30° (Fritzsche) infolge Bildung einer Spur HNO_3. Bei der Darstellung aus NO und O bilden sich schon bei —10° farblose Kryst. (Deville und Troost); bei —50° sind sie ganz farblos, bei —40 bis —30° lichtgelb, bei —30 bis —20° hellcitronengelb, beim Schmelzen bei —20° hellhoniggelb (Schönbein, J. pr. **55.** 146). Sied. +22° (Péligot), +26° (Geuther, A. **245.** 96), +26,7° (Deville und Troost), +28° (Dulong); Sied. des aus $Pb(NO_3)_2$ dargestellten N_2O_4 konstant bei 22°, erhöht sich durch Einleiten von O auf 25 bis 26° (Hasenbach). SG. des flüss. N_2O_4 1,451 (Dulong). 1 Vol. N_2O_4 von 0° erfüllt nach Drion (A. ch. [3] **56.** 5) bei

10°	20°	30°	40°	50°
1,01480	1,03029	1,04673	1,06442	1,08367

60°	70°	80°	90°
1,10484	1,12828	1,15440	1,18365

Der Dampf ist bei —10° kaum gelb, bei gewöhnlicher T. dunkelgelbroth, rothbraun (Hasenbach), in höherer T. immer dunkler werdend; bei 183° in 2 cm dicker Schicht fast schwarz, undurchsichtig (Deville und Troost); beim Erhitzen im Verbrennungsrohr wird er farblos, beim Abkühlen wieder roth; die sich verdichtende Verbindung ist unverändertes N_2O_4 (Hasenbach). Geruch süsslich, scharf; schmeckt sauer; ist irrespirabel. Die D. des Dampfes ist bei 4,2° 2,588, bei 11,3° 2,645, bei 24,5° 2,520, bei 97,5° 1,783 (Playfair und Wanklyn l. c.); bei 28° 2,70, bei 32° 2,65, bei 52° 2,26, bei 70° 1,95, bei 79° 1,84 (Müller l. c.), bei 26,7° 2,65, bei 35,4° 2,53, bei 39,8° 2,46, bei 49,6° 2,27, bei 60,2° 2,08, bei 70° 1,92, bei 80,6° 1,80, bei 90° 1,72, bei 100,1° 1,68, bei 111,3° 1,65, bei 121,5° 1,62, bei 135° 1,60, bei 154°

1,58, bei 183,2° 1,57 (Deville und Troost). Bei niederer T., bei 11° (Naumann, Suppl. 6. 203) erfüllt 1 Mol. N_2O_4 2 Vol., bei 135° und höheren T. 4 Vol., was durch den Zerfall von N_2O_4 in $2NO_2$ erklärlich ist. Die Bestimmung des MG. nach Raoult's Methode in Eisessig ergibt 92 statt 91,86, berechnet für N_2O_4 (Ramsay, Ch. N. 57. 197). Nach Richardson (Ch. N. 55. 135) beginnt die Dissociation schon bei —12°, ist bei 140° vollständig, darüber hinaus tritt Zerfall in NO und O ein, so dass das ursprünglich rothe Gas farblos wird (siehe auch Hasenbach); nach Naumann (l. c.) ist sie abhängig von Druck und T., wächst bei gleicher T. mit abnehmendem Druck, bei gleichem Druck mit Zunahme der T. Die Dissociation von flüssigem, mit wechselnden Mengen $CHCl_3$ verd. NO_2 und die beim Erhitzen auf verschieden hohe T. eintretende nehmen ungleich rasch zu; bei steigender Verdünnung wächst dieselbe sehr langsam, bei einem Gehalte der Lsg. von weniger als 5% rascher; bei steigender T. dissociiren Lsgn. schneller als reines, flüssiges NO_2; eine Lsg. mit 1,44% Peroxyd enthält bei 25° 1,22% und war dieses die am stärksten dissociirte Lsg., die erhalten wurde (Tudor Cundall, Ch. N. 64. 270); die Dissociation im Gaszustande schreitet schneller vor als in Lsg. (Ostwald, Ch. N. 65. 83). Ramsay (Ch. N. 61. 91) glaubt, dass N_2O_4 und NO_2 nicht identisch sind, und nennt das erstere Stickstofftetroxyd, das letztere Stickstoffperoxyd.

N_2O_4 gibt kein Absorptionsspectrum, wohl aber NO_2; in T., in denen N_2O_4 nicht mehr existirt, zeigt sich das gleiche Spectrum wie in niedrigen (Bell, Am. 7. 32), was mit den Angaben von Brewster, Kundt (P. A. 141. 157) und Gernez (C. r. 74. 465) über das Spectrum des flüssigen NO_2 übereinstimmt; das Spectrum des NO_2-Dampfes ist identisch mit dem von N_2O_3 (Luck, Fr. 8. 402); die Zahl der Linien wächst mit steigender T. (Schönbein). Die Bildungswärme ist für $(N,O^2) = -2005$ cal., für $(NO,O) = +19570$ cal. (Thomsen, Therm. Unters. Bd. 2. 199); für $N + O_2 = -2,6$ Cal. (= 2600 cal. Berthelot, C. r. 90. 779); die Absorptionswärme für $(NO^2,aq) = +7755$ cal. (Thomsen l. c.).

Die Konstitution des in niederer T. existirenden N_2O_4 ist höchst wahrscheinlich $O{=}N{-}O{-}NO_2$, somit Nitrosylnitrat; hiefür spricht die Synthese aus $SO_2(NO_2)OH$ und $KO.NO_2$ (Girard und Pabst l. c.), wie die Bildung von Nitroschwefelsäure nach: $ON{-}O{-}NO_2 + HO.SO_3H = H.O.NO_2 + ON.O.SO_3H$, sowie die Zersetzungen mit Metallen (Divers und Shimidzu, Ch. N. 52. 8); ferner die Bildung von salpetersaurem Diazobenzol nach:

$C_6H_5.NH_2 + O = N.O.NO_2 = C_6H_5.N = N.O.NO_2 + H_2O$ (Witt, Tagbl. Naturf. Vers. 1879. 194), ferner die Bildung von Amylennitrosat (abgekürzt für Nitrosonitrat) $C_5H_9{\begin{smallmatrix}=N.OH\\-O.NO_2\end{smallmatrix}}$ (Wallach, A. 241. 288). Sonach ist N_2O_4 eine ges. Verbindung, das in höherer T. allein existirende NO_2, von $\overset{III}{N}$ oder $\overset{V}{N}$ abgeleitet, jedenfalls eine unges.; für N_2O_4 hat V. Meyer (A. 171. 5) die Formel $NO{-}O{-}O{-}NO$ vorgeschlagen, Günsberg (A. W. 68. 498) $O_2N{-}NO_2$.

Durch Zersetzung von $Pb(NO_3)_2$ erhaltenes, vielleicht nicht ganz wasserfreies N_2O_4 wird bei der Elektrolyse langsam zersetzt (Faraday);

der Dampf wird durch den Funken allmählich in $N + O_2$ zerlegt; doch hört die Zersetzung bei einer gewissen Grenze auf, da umgekehrt aus $N + O_2$ wieder NO_2 gebildet wird (Berthelot, C. r. 77. 1448). Durch Platinschwamm wird ein Gemisch von NO_2 und H unter Erglühen des Pt in NH_3 und H_2O verwandelt (Kuhlmann). O wird weder bei niedriger, noch hoher T. aufgenommen (Hasenbach). H_2O zersetzt N_2O_4 nach: $N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$ und: $3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$; je niedriger die T. und je weniger H_2O, desto mehr HNO_2, um so weniger NO wird gebildet; bei wenig H_2O bleibt ein Theil N_2O_4 unzersetzt. Durch wenig H_2O entsteht ohne Gasentwickelung eine tiefe grüne Lsg. von HNO_2 (Dulong, Péligot); wird N_2O_4 zu H_2O gebracht, so entsteht anfangs reichlich, zuletzt kein NO, die Lsg. färbt sich blau, dann grün, zuletzt pomeranzengelb (Gay-Lussac); aus auf —20° abgekühltem N_2O_4 und H_2O bilden sich unter geringer Entwickelung von NO zwei Schichten, die untere, dunkelgrüne enthält N_2O_4 und wenig HNO_2 oder N_2O_3, die obere, grasgrüne ist eine Mischung von HNO_2 und HNO_3 (Fritzsche, auch Péligot). Cl wirkt auf N_2O_4 in niederer T. nicht ein; in höherer T. entsteht NOCl (Hasenbach). HCl in wässeriger Lsg. gibt NO und Königswasser (Gay-Lussac); HClO gibt Cl und HNO_3 (Balard). Br gibt Br-haltiges NO.Br. J wirkt auch bei höherer T. nicht ein. HJO_3 gibt HNO_3 und J (Gaultier). Mit H_2S entstehen S, H_2O und NO (Leconte). SO_2 wirkt in mässiger Hitze nicht ein, in starker Glühhitze bildet sich $N_2O_4.2SO_3$ (Weber); auch bei gewöhnlicher T. soll eine Verbindung $N_2O_4.SO_2$ entstehen (Hasenbach). SO_3 gibt $N_2O_4.(SO_3)_2$ (Weber). H_2SO_4 nimmt N_2O_4 auf; verdünntere färbt sich blau, solche vom SG. 1,41 tiefgrün (Weber). NO verwandelt es in der Hitze vollständig in N_2O_3 (Hasenbach). P verbrennt, wenn stark erh., mit grosser Lebhaftigkeit (Dulong). PH_3 ist fast ohne Wirkung (Graham). PCl_3 gibt wie mit N_2O_3 $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, $POCl_3$ NOCl, NO und N (Geuther und Michaelis); PCl_5 gibt $POCl_3$, NOCl und Cl (Müller). Glühende Kohle verbrennt im Dampfe mit trüber, rother Flamme (Dulong); CO wird bei gewöhnlicher T. zu CO_2 (Hasenbach). Sn zersetzt bei gewöhnlicher T. langsam; K entzündet sich und verbrennt; Na zersetzt ohne Feuererscheinung; Cu, Hg und Fe verhalten sich wie Sn; es entstehen in Glühhitze N und Oxyde der Metalle (Müller). Nach Sabatier und Senderens (C. r. 115. 236) vereinigt sich NO_2 mit durch H reduzirtem Cu und Co in der Kälte unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu $Cu_2(NO_2)$ und $Co_2(NO_2)$; durch Erhitzen im N-Strome zerfallen diese Verbindungen unter Entwickelung von NO_2, die betreffenden Metalle bleiben neben etwas Oxyd zurück; beim Abkühlen tritt Rückbildung der Nitrometalle genannten Verbindungen ein. Metalloxyde in wässeriger Lsg. bilden Nitrit, Nitrat und NO (Gay-Lussac); BaO nimmt N_2O_4 bei gewöhnlicher T. langsam auf; bei 200° kommt es ins Glühen, und es entstehen $Ba(NO_2)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ (Dulong); $CaCO_3$ wird bei gewöhnlicher T. nicht zerlegt (Müller). Mit Chloriden vereinigt es sich zu unbeständigen, durch H_2O zerlegbaren Verbindungen; $N_2O_4.3SbCl_5$ ist gut kryst. (Besson, C. r. 108. 1022); mit Basen geht N_2O_4 keine Verbindungen ein; von organischen Verbindungen, wie C_2H_4, C_5H_{10} wird es addirt; auf andere, wie Benzol, wirkt es zum Theil substituirend.

Stickstoffpentoxyd.

Salpetersäureanhydrid.

N_2O_5; Konstitutionsformel: $O_2N-O-NO_2$; MG. 107,82; 100 Thle. enthalten 25,99 N, 74,01 O.

Von Sainte-Claire-Deville 1849 entdeckt.

Bildung und Darstellung. Aus $AgNO_3$ durch Cl und Kondensation der Dämpfe durch starke Abkühlung nach: $2AgNO_3 + Cl_2 = 2AgCl + N_2O_5 + O$ (Deville, A. ch. [3] 28. 241). Durch Zersetzung von trockenem $AgNO_3$ mit $NO_2.Cl$ bei 60 bis 70° (Odet und Vignon, C. r. 69. 1142). Aus möglichst H_2O-freier HNO_3 mit P_2O_5 (Weber, P. A. 147. 113). Die HNO_3 muss durch wiederholte Dest. mit konz. H_2SO_4 entwässert und durch Erwärmen und Einleiten eines Luftstromes von N_2O_3 befreit sein; P_2O_5 wird unter vorsichtigem Umrühren und Vermeidung von Erwärmung in solcher Menge eingetragen, dass in der dicken Flüss. ungelöstes P_2O_5 vorhanden ist. Erwärmung erfolgt nur, wenn HNO_3 nicht genügend entwässert ist (L. Meyer, B. 22. 23). Durch Dest. des flüchtigsten Antheiles erhält man zwei sich mit einander nicht mischende Flüss., von denen die spezifisch leichtere, tief orangefarbene der Hauptsache nach N_2O_5 ist. Wird dieselbe durch Dekantation getrennt und mit Eiswasser gekühlt, so scheidet sich aus ihr abermals eine heller gefärbte Flüss. ab, von der durch Dekantiren getrennt wird. Das nunmehr fast reine N_2O_5 wird in einer Kältemischung abgekühlt und zum Erstarren gebracht, von der gelben Mutterlauge, die die Krystallmasse durchtränkt, durch Abgiessen getrennt, und durch Schmelzen bei möglichst niederer T., neuerliches Erstarrenlassen und nochmaliges Entfernen des flüss. gebliebenen, das ein Gemenge von N_2O_5 und N_2O_3 ist, schliesslich reines N_2O_5 erhalten. Nach Berthelot (Bl. N. S. 21. 53) beträgt die Ausbeute nach dieser Methode 60 bis 70% der theoretischen.

Eigenschaften. Farblose, gutausgebildete, glänzende, rhombische Säulen (Odet und Vignon); auch eine leicht zerbröckelnde, an den Glaswänden wenig adhärirende kryst. Masse, in niederer T. hart und trocken (Weber). Bei +8° nicht übersteigender T. und im zerstreuten Lichte einen Monat lang haltbar; bei 25° der Aprilsonne ausgesetzt, zersetzt es sich nicht sofort; nach einiger Zeit tritt Schmelzung der Kryst. ein und Zersetzung unter Explosion (Deville); färbt sich bei +15 bis 20° gelblich (Weber); S. 29 bis 30° (Deville, Weber); das Erstarren erfolgt bei gewöhnlicher T. langsam, durch Berührung mit einem festen Körper, wie einem Glassplitter, rascher (Weber). Sied. gegen 45° unter Entwickelung eines gefärbten Dampfes; bei wenig höherer T. tritt Zersetzung ein (Deville); Sied. nicht bestimmbar, da schon wenige Grade über dem S. Zersetzung erfolgt (Weber). SG. kleiner als 1,636, da N_2O_5 auf einer Flüss. von solchem SG. schwimmt (Weber). Zerfliesst an der Luft rasch; bildet mit H_2O unter starker Erwärmung, ohne Gasentwickelung HNO_3

(D e v i l l e); in Berührung mit Luft tritt Zerfall in N_2O_4 und O ein (O d e t und V i g n o n); mit trockenem NH_3 entstehen N_2O_4 und NH_4NO_3 (?) (D e v i l l e); gegen Metalle wie Sn, Mg, Pb, Tl, Cu, Fe ohne Wirkung (W e b e r). Die Bildungswärme berechnet B e r t h e l o t (C. r. 90. 779) für N_2O_5 Gas $= - 0{,}6$ Cal., N_2O_5 flüss. $= + 1{,}8$ Cal., N_2O_5 fest $= + 5{,}9$ Cal.; nach T h o m s e n (Therm. Unters. Bd. 2. 199) für N_2O_5 in wässeriger Lsg. $(N^2,O^5,aq) = + 29\,820$ cal., für $(N^2O,O^4,aq) = + 47\,560$ cal., für $(2NO,O^3,aq) = + 72\,970$ cal., für $(N^2O^3aq,O^2) = + 36\,640$ cal., für $(2NO^2,O,aq) = + 33\,830$ cal. Die Konstitution ist

$$\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \!\!> \overset{III}{N} - O - N \!<\!\! \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} \overset{V}{N} - O - N \begin{matrix} =O \\ =O \end{matrix}.$$

Salpetersäure.

HNO_3; Konstitutionsformel: $NO_2.OH$; MG. 62,89; 100 Thle. enthalten 85,72 N_2O_5, 14,28 H_2O.

G e s c h i c h t l i c h e s. Die Darstellung der HNO_3 aus Kupfervitriol, Salpeter und Alaun beschrieb zuerst G e b e r in der zweiten Hälfte des 8. Jahrh. in seiner Schrift De inventione veritatis. Bei B a s i l i u s V a l e n t i n u s in der zweiten Hälfte des 15. Jahrh. findet sich schon der Name S c h e i d e w a s s e r erwähnt; im 16. Jahrh. wurde sie zur Scheidung von Ag und Au öfter dargestellt; nach G l a u b e r (Anfang des 17. Jahrh.), der ihre Darstellung aus Salpeter und weissem Arsenik beschrieb, als S p i r i t u s n i t r i f u m a n s G l a u b e r i bezeichnet; der Kunstgriff, sie durch Dest. mit Vitriolöl zu konzentriren, scheint von R o u e l l e herzurühren. L a v o i s i e r bewies 1776, dass sie O, den er aus dem bei der Zersetzung der HNO_3 mit Hg gebildeten HgO darstellte, und Salpetergas (NO_2) enthält; C a v e n d i s h führte 1789 die erste Synthese aus, indem er durch ein feuchtes Gemenge von N und O den elektrischen Funken schlagen liess; die erste Analyse der Säure führte L a v o i s i e r 1786 aus. Die Bildung des Salpetergases und der HNO_3 aus NH_3 durch Leiten desselben über glühenden Braunstein entdeckte M i l n e r 1789 (K o p p, Gesch. 3. 225 ff.).

V o r k o m m e n. Findet sich in der Natur nur in der Form von Salzen, besonders mit K, Na, NH_4, Ca, Mg, auch Al und Fe. Grosse Mengen von Nitraten finden sich nur an der Grenze von Chili und Bolivia; das Lager von Chilisalpeter ist höchst wahrscheinlich durch die Verwesung ungeheurer Mengen von Meeresalgen entstanden und durch besonders günstige Verhältnisse, absolutes Fehlen meteorischer Niederschläge, erhalten geblieben. Kleine Mengen von Nitraten finden sich in den meteorischen Niederschlägen, in vielen Wässern, dem Ackerboden, aus dem sie in die Pflanzen übergehen, um durch Reduktion theilweise den zum Aufbau der pflanzlichen Eiweisskörper erforderlichen N zu liefern. Regenwasser und Schnee enthalten in 1 l von 0,1 bis 1,0 mg, mitunter 5,0 bis 6,0 mg N_2O_5; Quell-, Fluss-, Teich-, Brunnenwasser zwischen 1,0 bis 10,0 mg, das H_2O der Seen von 0,01 bis 0,1 mg, der Ackerboden pro 1 kg, 1,0 bis 10 mg (W. K n o p, Kreis-

lauf des Stoffes, Leipzig. 1. 109). Ueber Gehalt von verschiedenen Wässern vergl. Goppelsröder (J. pr. [2] 1. 198; 4. 155). Im Gewitterregen findet sich NH_4NO_3 (Liebig, A. ch. 35. 329); im Regenwasser und Hagel NH_4NO_3 und NH_4NO_2 (Schönbein, Meissner, Bohlig); im Regenwasser der Tropen finden sich angeblich höhere Gehalte an NH_4-Salzen als im Regenwasser der gemässigten Klimate (Marcano und Müntz, C. r. 113. 779; Müntz, ib. 114. 184); es ist das nicht der Fall (Lévy, ib. 113. 804). Die Ackererde enthält besonders an Orten, wo viel organische Substanzen verwest sind, reichlichere Mengen von Nitraten; ebenso Wässer durch die Berührung mit derselben, doch findet sich auch HNO_3, und zwar mehr als im Regenwasser, an Orten, wo Berührung mit thierischen oder pflanzlichen Substanzen nicht nachweisbar ist (Eckin, Soc. [2] 9. 64). Aus dem Boden geht hauptsächlich $Ca(NO_3)_2$ in die Pflanzen über (Knop); von Runkelrüben werden Nitrite in Nitrate verwandelt (Goppelsröder, P. A. 115. 125); in den Blättern verschiedener Pflanzen finden sich auf Trockensubstanz und KNO_3 berechnet 0,68 bis 2,77% (Schulze, Fr. 2. 289); in frischen Pflanzen auf N_2O_5 berechnet 0,088 bis 1,01% (Hosäus, A. P. [2] 122. 198; 124. 13; 127. 237).

Bildung. a) Aus den Elementen. Durch H_2O oder KOH abgesperrte Gemenge von N und O geben durch wochenlanges Durchschlagen des elektrischen Funkens HNO_3 (Cavendish); in einem Gemenge von N, O und H wird durch den Funken zunächst O_3 gebildet, dieser oxydirt N zu NO_2, und durch H_2O wird daraus HNO_3 neben NO gebildet (Schönbein); in trockener Luft veranlasst der Induktionsfunken schon nach sehr kurzer Zeit die Bildung von NO_2, rascher noch bei Gegenwart von H_2O (Böttger, J. pr. 73. 494; Perrot, C. r. 49. 204; H. Buff und A. W. Hofmann, A. 113. 140). Nach Carius (A. 174. 31) entstehen ausser bei direkter Oxydation von N durch O in Folge elektrischer Entladungen nur bei der Oxydation von NH_3 (siehe unten) HNO_2 und HNO_3. In trockener Luft sollen durch den Funken, auch durch dunkle Entladungen nur O_3, in feuchter Luft auch NO_2, weiterhin deren Zersetzungsprodukte entstehen (Meissner). Beim Durchleiten von O_3-haltiger Luft durch H_2O soll HNO_3, keine HNO_2 entstehen (Meissner); beim Leiten über Bodenarten, auch bei Gegenwart von Alkaliverbindungen, entstehen weder HNO_2, noch HNO_3 (Lawes, Gilbert und Pugh in Mayer's Agrikulturchemie, 1871. 1. 161); Bildung derselben erfolgt (De Luca, A. ch. [3] 46. 360; Cloez, C. r. 41. 935).

Durch Verbrennungen oder langsame Oxydation verschiedener Körper in Luft erfolgt Bildung von HNO_2, HNO_3 resp. deren NH_4-Salzen. Für H nachgewiesen durch Saussure, Bunsen (Gasom. Methoden 1857. 63), Kolbe (A. 119. 176), A. W. Hofmann (B. 3. 658), Böttger (J. pr. 85. 396); für Alk., Kohle, Leuchtgas, Wachs und andere organische Verbindungen durch Bence Jones (Phil. Trans. 1851, 2. 399); bei der langsamen Verbrennung von P in feuchter Luft entsteht HNO_3 (Heller), NH_4NO_2 (Schönbein), kein H_2O_2 (Zabelin) wie Meissner gefunden haben wollte; dasselbe gilt für die rasche Verbrennung von P (Schönbein). N und O durch ein glühendes Rohr geleitet, auch bei Gegenwart von Platinschwamm oder -Mohr,

geben keine HNO_3; ebensowenig gibt trockener oder feuchter N über glühendes MnO_2 geleitet HNO_3 (Kuhlmann). Die Angabe Schönbein's, dass beim Verdampfen von H_2O in Luft Bildung von NH_4NO_2 aus $N_2 + 2H_2O$ erfolgt, ist nach Bohlig (A. **125**. 21) und Carius (l. c.) unrichtig.

b) Aus N-O-Verbindungen: Aus NO, N_2O_3, N_2O_4 erfolgt bei Ueberschuss von O und Gegenwart von H_2O vollständige Bildung von HNO_3; NO und N_2O_3 geben bei Abwesenheit von H_2O oder Basen nur N_2O_4 (vergl. dagegen Harcourt, Ch. N. **22**. 286; Chapman, B. **3**. 922).

c) Aus NH_3. Mit überschüssigem O durch ein glühendes Rohr geleitet gibt NH_3 unter Verpuffung HNO_3 (Fourcroy); ein Gemenge von NH_3 und Luft gibt im glühenden Rohre NO_2 neben etwas NO; auf 308° erh. Platinschwamm kommt darin zum Glühen und veranlasst Bildung von HNO_3, bei Ueberschuss von NH_3 die von NH_4NO_3; $(NH_4)_2CO_3$ gibt weniger HNO_3 als NH_3 (Kuhlmann); mit NH_3-Flüss. befeuchteter Platinmohr gibt NH_4NO_2, eine nicht zum Glühen erh. Pt-Spirale in NH_3-haltiger Luft dasselbe (Schönbein, J. pr. **70**. 129); NH_3-haltiger Alk. gibt beim Verbrennen HNO_3 (Bence Jones, A. **82**. 368). Ein Gemenge von 1 Vol. NH_3 mit höchstens 3 Vol. O verpufft durch den Funken, wobei N, H_2O und NH_4NO_3 entstehen (Henry); NH_3-Gas über glühendes MnO_2 im Porzellanrohr geleitet gibt NH_4NO_3 (Morveau, Scher. J. **9**. 370; Vauquelin, J. polytechn. **2**. 174); ebenso über glühendes Fe_2O_3 geleitet (Liebig, Mag. Pharm. **33**. 40). Durch O_3 wird NH_3-Gas zu NH_4NO_3 (Baumert, P. A. **89**. 38; Schönbein). Bei der Oxydation von fein vertheiltem Cu oder Ni in NH_3-haltiger Luft, bei Digestion von Cu-Spähnen mit NH_3-Flüss. bei Luftzutritt entstehen Nitrite (Schönbein; Tuttle, A. **101**. 283; Péligot, C. r. **47**. 1038; Berthelot und Péan de St. Giles, Bl. **5**. 491). Durch Oxydation von wässerigem NH_3 oder NH_4-Salzen mit H_2O_2 (Schönbein), mit $KClO_3$ (Kuhlmann) soll HNO_2, mit PbO_2 oder Mennige, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 HNO_3 entstehen (Kuhlmann); $KMnO_4$ soll auch nur HNO_2 bilden (Schönbein, J. pr. **75**. 99; Wöhler, A. **136**. 256); bei Ueberschuss von $KMnO_4$ entsteht HNO_3 (Cloëz und Guignet); Gemenge von NH_3 und O bei 350 bis 550° über $PbMnO_4$, $Pb(MnO_4)_2$, $PbCr_2O_7$ geleitet, geben Nitrate oder freie HNO_3 (Tessié du Motay, B. **4**. 891). Von der grössten Bedeutung für die Bildung von Nitraten in der Ackererde ist der Winogradsky (Recherches sur les organismes de la nitrification, Ann. de l'institut Pasteur 1890, C. r. **110**. 1013) gelungene Nachweis von Mikroorganismen, die NH_4-Salze in Nitrate überzuführen vermögen. Zunächst wurde eine als Nitromonas bezeichnete Art aus dem Wasser des Züricher Sees isolirt; doch ist dieselbe voraussichtlich nicht die einzige Art von nitrifizirenden Bakterien, wenngleich in einer Erdprobe aus Osteuropa gleichfalls nur diese aufgefunden werden konnte. Nach Müntz (C. r. **112**. 1142) erfolgt Bildung von Nitraten aus Nitriten im Boden durch CO_2, die HNO_2 vorübergehend freimacht, und den O der Luft; alle Mikroorganismen, die CO_2 produziren, können sonach Nitratbildung veranlassen; Winogradsky (C. r. **113**. 89) hat in Erde von Quito, auch von anderen Orten, einen stäbchenförmigen Organismus gefunden, der NH_3 nicht zu oxydiren vermag, Nitrite aber

in Nitrate überführt, so dass die Bildung der letzteren von zwei Arten von Mikroorganismen veranlasst werden dürfte; durch Anwesenheit von $FeSO_4$ und $CaSO_4$ wird die Nitrifikation begünstigt (Pichard, C. r. **112**. 1455); über Fixirung von N aus der Atmosphäre durch Boden und Pflanze vergl. Gautier und Drouin (C. r. **106**. 754, 863, 944, 1098, 1174); Schlösing (ib. **106**. 805, 898, 982, 1123); Berthelot (ib. **106**. 1049, 1214); Schlösing und Laurent (C. r. **113**. 776); Pichard (C. r. **114**. 81). Ueber nitrifizirende Mikroorganismen, die vor allem HNO_2 produziren, vergl. bei dieser (auch Koch's Jahrb. Gährungs-Organismen **1890**. 97).

d) Aus N-haltigen organischen Substanzen. Durch Einwirkung von Luft bei Gegenwart von H_2O und basischen Körpern, wobei Bildung von NH_3 (Kuhlmann) und NH_4NO_2 (Schönbein) vorausgehen; nach Millon (C. r. **59**. 232) erfolgt Humusbildung, bevor NH_3 oxydirt werden kann. Ueber Bildung der Nitrate auf der Erdoberfläche vergl. noch Boussingault (C. r. **59**. 218); Palmer (Soc. [2] **6**. 318); Gay-Lussac (A. ch. **34**. 56); Millon (C. r. **51**. 289, 548); Nöllner (J. pr. **102**. 459); Schär (Pharm. Viertelj. **19**. 190).

Darstellung. Im Grossen nur aus $NaNO_3$ und H_2SO_4 nach: $NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + HNaSO_4$; in höherer T. wirkt $HNaSO_4$ auf ein zweites Mol. $NaNO_3$ nach: $NaNO_3 + HNaSO_4 = HNO_3 + Na_2SO_4$ und bei Anwendung von 100 Thln. $NaNO_3$ und 58 Thln. H_2SO_4 wird als Rückstand der in eisernen Cylindern vorgenommenen Dest. fast reines Na_2SO_4, als Dest. eine durch Zersetzungsprodukte von HNO_3 mehr oder weniger gelb gefärbte HNO_3 gewonnen. Bei Anwendung von 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $NaNO_3$ ist das Destillat viel lichter gefärbt, enthält weniger NO_2 und HNO_2; doch wird aus ökonomischen Gründen fabrikmässig niemals so gearbeitet. Aus gleichen Ursachen findet KNO_3 keine praktische Verwendung. Bei der Dest. tritt mitunter Schäumen und Uebergehen der Masse ein, gewöhnlich wenn dieselbe eine T. von 80 bis 90° angenommen hat; wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Bildung freier HNO_3 erst bei 109° beendet ist, während der Sied. schon bei 84° liegt; zwischen 109 und 117° geht sodann nichts über, erst wieder zwischen 117 und 122°, wobei Säure von 1,42 (siehe unten) erhalten wird (Volney, Am. Soc. **13**. 246). Statt H_2SO_4 wurden zur Zerlegung des $NaNO_3$ vorgeschlagen: $MgSO_4$ (Ramon de Luna, A. **96**. 109); $Al_2(OH)_6$ (Wagner, Techn. J. B. **11**. 250; H. M. Baker); H_2SiO_3 (Wagner l. c.); $MnCl_2$, Braunstein, Chloride, Sulfate (Kuhlmann, C. r. **55**. 246); alle jedoch wegen geringerer Reinheit der gewinnbaren HNO_3 ohne praktische Erfolge. Die durch calcinirtes $FeSO_4$ oder feuchten Thon, Alaun (vergl. Geschichtliches) darstellbare Säure enthält der Hauptsache nach eine Lsg. von N_2O_4 in H_2O.

Rohe HNO_3, sogen. Scheidewasser oder Doppelscheidewasser, enthält HNO_3, N_2O_4, HNO_2; in Folge des Gehaltes des Chilisalpeters an NaCl und KJO_3 (siehe HJO_3) Cl, HJO_3 oder JCl; ferner da nur für bestimmte Zwecke ganz konz. H_2SO_4, gewöhnlich aber eine Säure von geringerem SG. (60° B.) angewendet wird, H_2O; durch Ueberspritzen der Masse aus dem Dest.-Gefässe auch Salze, vor allem Na_2SO_4.

Zur Reinigung dest. man rohe Säure für sich oder unter Zusatz von etwas $NaNO_3$ und fängt das Destillat, so lange es Cl-haltig ist, getrennt auf; sobald kein Cl mehr nachweisbar, werden die Vorlagen gewechselt (Barreswill, J. Pharm. [3] **7.** 122); auch durch blosses Erwärmen von Rohsäure kann das Cl mit einem Theile N_2O_4 entfernt werden (sogen. Bleichen der HNO_3), jedoch unter beträchtlichem Verluste. Für Zwecke der Laboratorien wird Cl aus Rohsäure mit $AgNO_3$ gefällt; vom AgCl muss abgezogen werden, da bei nachfolgender Dest. aus AgCl und HNO_3 Cl freigemacht werden könnte, die Säure wieder Cl-haltig würde (Wackenroder, A. P. [2] **41.** 161; Mohr, ib. **49.** 25; **50.** 19; Wittstein, Repert. [3] **1.** 44; Ohlert, A. P. [2] **71.** 264). Die Entfernung des N_2O_4 kann durch Einleiten von CO_2 (Millon), von Luft (Smith) erfolgen; die bei ca. 77° angeblich stattfindende Oxydation von N_2O_4 zu HNO_3 (Smith) findet nicht statt; das ausgeblasene N_2O_4 wird in H_2O aufgefangen und zumeist im H_2SO_4-Prozesse nutzbar gemacht; HNO_3 vom SG. unter 1,48 wird mit 1% $K_2Cr_2O_7$ dest. (Millon); konz. HNO_3 kann mit PbO_2 digerirt werden, ohne dass Pb gelöst wird (Pelouze). Zur Darstellung höchst konz. HNO_3 wird konz. H_2SO_4 zur Rohsäuredest. benutzt, diese selbst durch wiederholtes Destilliren mit dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 thunlichst entwässert und aus dem H_2SO_4-freien Destillat durch Erwärmen und Einleiten von CO_2 schliesslich N_2O_4 entfernt; auf diese Art dargestellte Säure enthält nach Roscoe (A. **116.** 511) 99,47 bis 99,80% HNO_3; durch Einleiten eines Luftstromes bei 15°, bis drei Viertel der HNO_3 übergegangen sind, enthält der Rückstand 98,77%; durch Dest. in höherer T. färbt sich die farblose Säure in Folge Zersetzung dunkel, das Destillat ist stark gefärbt, der ein Viertel betragende Rückstand enthält nur 95,8% (Roscoe l. c.). Die Darstellung von HNO_2-freier NNO_3 durch Einblasen von Luft oder CO_2 in HNO_2-haltige HHO_3 gelingt nach Veley (Ch. N. **66.** 175, 189, 200, 214, 225) nicht; dagegen durch mehrmalige Dest. der unreinen Säure bei 15 mm und 45°; die darstellbare Säure ist farblos, hat SG. 1,541, enthält in 100 ccm nur 0,011 mg NO_2. Nach Guttmann (Z. f. angew. Ch. **1890.** 700; **1891.** 238) soll es gelingen, fabriksmässig eine Säure zu gewinnen, die nach dem Austreiben von N_2O_4 nach gewöhnlicher Art frei von Cl, J und H_2SO_4 ist, nur 0,003% Glührückstand lässt und sonach als chemisch rein anzusehen ist. Zur Entwässerung haben Playfair und Wanklyn entwässertes $CuSO_4$ empfohlen; Stas dest. aus Pt-Gefässen; nur bei Luftabschluss enthält die Säure keinen Rückstand, bei Luftzutritt nimmt sie nichtflüchtige Substanzen daraus auf.

Die beim Nitriren organischer Substanzen abfallenden Gemenge von verd. HNO_3 und H_2SO_4 können durch Zusatz von konz. H_2SO_4 oder von konz. Lsgn. von $CuCl_2$ oder $MgCl_2$ und Hindurchführen durch ein erh. Kochgefäss im Zickzackwege, wobei die HNO_3 abdest., aufgearbeitet werden (Erouard, PBl. **13.** 523. DRP. 62714).

Eine Methode, HNO_3 in kontinuirlichem Prozesse durch Ueberleiten eines Gemenges von NH_3 und Luft über Na_2MnO_4 darzustellen, wobei NH_3 zu HNO_3 oxydirt, Na_2MnO_4 zu MnO_2 reduzirt, sofort durch den O der Luft wieder zu Na_2MnO_4 oxydirt wird, ist nur von theoretischem Interesse (Schwarz, D. **218.** 219).

E i g e n s c h a f t e n. Ganz frei von H_2O bisher noch nicht dargestellt; bei einem Gehalte von über 99% und wenn frei von N_2O_4, eine farblose Flüss., schmeckt und reagirt sauer, bleicht Lackmusfarbstoff nicht (H. Rose); äusserst ätzend, heftig oxydirend, auf organische Körper zerstörend und durch Bildung von Nitroverbindungen substituirend wirkend; wenn N_2O_4-haltig, gelb gefärbt. SG. 1,559 bei 0° (Kolb, A. ch. [4] **10.** 140); wird bei —47° fest (Berthelot); Säure vom SG. 1,30 schon bei —19° (Dalton); konz. bei —54°, eine butterartige Masse gebend (Gmelin, Lehrb. 6. Aufl. **1.** II. 477). Sied. von HNO_3 vom SG. 1,522 ist 86° (Mitscherlich); D. des mit Luft gemischten Dampfes bei 40,5° 2,373, bei 68,5° 2,258, berechnet 2,18 (Playfair und Wauklyn, Soc. **15.** 142). An der Luft stark rauchend, durch Licht, besonders direktes, wie durch Wärme unter Bildung von NO_2, O und H_2O zersetzt, infolge dessen gelb werdend. Die Bildungswärmen nach Thomsen (Thermochem. Unters. **2.** 199) sind für

(N, O^3, H)	+41510 cal.	Direkte Bildung von HNO_3.
(NO, O^2, H)	+63085 „	Bildung aus NO resp. NO_2.
(NO^2, O, H)	+43515 „	
(N^2, O^5, H^2O)	+14660 „	Bildung von 2 Mol. HNO_3 aus N, N_2O, NO, NO_2 durch O und H_2O.
(N^2O, O^4, H^2O)	+32400 „	
$(2NO, O^3, H^2O)$	+57810 „	
$(2NO^2, O, H^2O)$	+18670 „	
(N, O^3, H, aq)	+49090 „	Bildung der HNO_3 in wässeriger Lsg. aus N, N_2O, NO_2, HNO_2.
(NO, O^2, H, aq)	+70665 „	
(NO^2, O, H, aq)	+51095 „	
(NO^2H, aq, O)	+18320 „	

Die Lösungswärme für $(NO_3H, aq) = +7580$ cal. (Thomsen l. c.). Nach Berthelot (C. r. **90.** 779) betragen die Bildungswärmen für (N, O_3, H) Gas +34,4 Cal., flüss. +41,6 Cal., fest +42,2 Cal., gelöste Säure +48,8 Cal.; bei der Bildung aus (N_2O_5, aq) —0,1 Cal. für Gas, +7,1 Cal. für flüss., +7,7 Cal. für festes, +14,3 Cal. für gelöstes HNO_3. Die spez. Wärme verd. HNO_3 ist nach Thomsen (P. A. **142.** 337) bei einem Gehalte

von Mol. H_2O	10	20	50	100	200
spez. Wärme	0,768	0,849	0,930	0,963	0,982

Beim Verdünnen von 1 Mol. HNO_3 mit 200 Mol. H_2O, werden entwickelt + 3,575 Cal. (Berthelot, C. r. **78.** 761); HNO_3 mit x Mol. H_2O gemischt entwickelt

x =		x =	
0,5 H_2O	+2,575 Cal.	7,0 H_2O	+0,030 Cal.
1,0 „	1,920 „	7,5 „	0,000 „
1,5 „	1,510 „	8,0 „	—0,200 „
2,0 „	1,160 „	10,0 „	0,045 „
3,0 „	0,710 „	15,0 „	0,120 „
4,0 „	0,395 „	20,0 „	0,190 „
5,0 „	0,210 „	40,0 „	0,045 „
6,0 „	0,100 „	100,0 „	0,015 „

Aus diesen Verdünnungswärmen schliesst Berthelot auf die Existenz eines Hydrates $HNO_3 + 2H_2O = N(OH)_5$, das in wässeriger

Lsg. bestehen soll; nach Thomsen (Thermochem. Unters. 3. 10) nehmen die Werthe der Verdünnungswärmen im direkten Gegensatz zu den von Berthelot gefundenen Zahlen bis zu 5 Mol. H_2O zu, indem für

0,5 Mol. H_2O	2005 cal.	2,5 Mol. H_2O	5276 cal.
1,0 „ „	3285 „	3,0 „ „	5710 „
1,5 „ „	4160 „	5,0 „ „	6665 „

entwickelt werden, was durchaus nicht auf Hydratbildung in wässeriger Lsg. deutet. Die Avidität der HNO_3 ist gleich der der $HCl = 1$ (Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 178).

Verdünnte Salpetersäure. Bei der Zerlegung von $NaNO_3$ wird gewöhnlich nicht konz. H_2SO_4, sondern H_2O-haltige angewendet, und die damit darstellbare Säure ist ein Gemisch von HNO_3 und H_2O. Durch Dest. einer Säure vom SG. 1,3032 mit der vierfachen Menge konz. H_2SO_4 entsteht eine solche vom SG. 1,499, die nochmals mit konz. H_2SO_4 dest. eine Säure vom SG. 1,51 bei 18°, 94% HNO_3 enthaltend, gibt (Gay-Lussac); Säure vom SG. 1,41 lässt sich durch Dest. mit 2 Thln. konz. H_2SO_4 auf SG. 1,5284 = 98% HNO_3, bringen (Tünnermann, Kastn. Arch. **19**. 344); mehrmalige Dest. mit H_2SO_4 gibt Säure vom SG. 1,52, Sied. 86 bis 88°, beim Sieden wird aber ein Theil zersetzt (Pelouze, A. ch. **77**. 51). Wird verd. HNO_3 unter normalem Druck für sich allein dest., so bleibt, ohne Unterschied bezüglich der Konzentration derselben, eine Säure im Rückstand, die konstant 68% HNO_3 enthält, bei 15,5° SG. 1,414 und Sied. 120,5° bei 735 mm zeigt; bei 70 mm dest., enthält die rückständige Säure 66,7% HNO_3, hat Sied. 65 bis 70°; bei 150 mm 67,6% HNO_3, bei 1220 mm 68,6% HNO_3; beim Durchleiten von trockener Luft, bis ein Drittel, die Hälfte, drei Viertel der Säure verdampft ist, enthält der Rückstand ohne Rücksicht auf die Konzentration der angewendeten Säure bei 13° 64%, bei 60° 64,5%, bei 100° 66,2% HNO_3 (Roscoe, A. **116**. 203). Wird andererseits eine Säure von grösserer Konzentration erh., so gibt sie eine konzentrirtere Säure ab, und unter Ansteigen des Sied. bis 123° zeigt der Rückstand dieselbe Zusammensetzung, wie der aus verd. Säure erhaltene. Die Zusammensetzung der unverändert siedenden Säure ist nicht die eines bestimmten Hydrates $HNO_3 . 1\frac{1}{2} H_2O$ oder $HNO_3 . 2H_2O$, wie Graham (A. **29**. 12), Bineau (A. ch. **68**. 417), Smith (Pharm. Centralbl. **1848**. 203) annehmen; eine Säure vom SG. 1,42 enthält ziemlich genau 60% N_2O_5 und 40% H_2O, was annähernd der Formel $2HNO_3$, $3H_2O$ entspricht, analog dem Salz $Cu(NO_3)_2, 3CuO$ (Graham). Mitscherlich nahm darin das Hydrat $HNO_3, 2H_2O = N(OH)_5$, Stickstoffpentahydrat, an, obwohl die Analyse der bei 123° siedenden Flüss. nur sehr annähernde Werthe ergeben hatte. Gegen die Existenz eines solchen Hydrates nach bestimmten Verhältnissen sprechen die Differenzen in den beobachteten Sied., 125 bis 128° (Millon, J. pr. **29**. 349), 121° (Smith l. c.), in den SG., 1,405 (Millon), 1,421 bis 1,424 (Dalton); besonders aber die Versuche Roscoe's (l. c.). Aus diesen folgert Wislicenus (B. **3**. 971), dass in ganz niedriger T., etwa bei 0°, das Hydrat $N(OH)_5$ wirklich existirt, mit steigender T. aber Dissociation eintritt, sich zunächst $NO(OH)_3$, sogen. Orthosäure, mit einem Sied. über 100° bildet, wie ihn ein Gemenge von 66,2% HNO_3 und

33,8% H_2O zeigt; Ameisensäure zeigt ein analoges Verhalten. Der Gehalt von HNO_3-Lsgn. von verschiedenem SG. ergibt sich aus den folgenden Tabellen.

Tabelle von Ure für 16,5°.

SG.	% HNO_3	SG.	% HNO_3	SG.	% HNO_3	SG.	% HNO_3
1,500	93,0	1,419	69,8	1,295	46,4	1,140	23,2
1,498	92,0	1,415	68,8	1,289	45,5	1,134	22,3
1,496	91,1	1,411	67,9	1,283	44,7	1,129	21,3
1,494	90,2	1,406	66,9	1,276	43,7	1,123	20,4
1,491	89,2	1,402	66,0	1,270	42,8	1,117	19,5
1,488	88,3	1,398	65,1	1,264	41,9	1,111	18,5
1,485	87,4	1,394	64,1	1,258	40,9	1,105	17,6
1,482	86,4	1,388	63,2	1,252	40,0	1,099	16,7
1,479	85,5	1,383	62,3	1,246	39,1	1,093	15,7
1,476	84,6	1,378	61,3	1,240	38,1	1,088	14,8
1,473	83,6	1,373	60,4	1,234	37,2	1,082	13,9
1,470	82,7	1,368	59,6	1,228	36,3	1,076	13,1
1,467	81,8	1,363	58,6	1,221	35,3	1,071	12,1
1,464	80,9	1,358	57,6	1,215	34,4	1,065	11,2
1,460	79,9	1,353	56,7	1,208	33,5	1,059	10,2
1,457	79,0	1,348	55,9	1,202	32,5	1,054	9,3
1,453	78,0	1,343	54,8	1,196	31,6	1,048	8,4
1,450	77,1	1,338	53,9	1,189	30,7	1,043	7,5
1,446	76,2	1,332	53,0	1,183	29,7	1,037	6,5
1,442	75,2	1,327	52,0	1,177	28,8	1,032	5,6
1,439	74,4	1,322	51,1	1,171	27,9	1,027	4,7
1,435	73,5	1,316	50,1	1,165	26,9	1,021	3,7
1,431	72,6	1,311	49,2	1,159	26,0	1,016	2,8
1,427	71,6	1,306	48,3	1,153	25,1	1,011	1,9
1,423	70,7	1,300	47,1	1,146	24,1	1,005	0,9

Tabelle von Kolb (A. ch. [4] 10. 140).

Grade Baumé	SG.	HNO_3 bei 0°	HNO_3 bei 15°	Grade Baumé	SG.	HNO_3 bei 0°	HNO_3 bei 15°
0	1,000	0,0%	0,2%	16	1,125	18,9%	20,8%
1	1,007	1,1	1,5	17	1,134	20,2	22,2
2	1,014	2,2	2,6	18	1,143	21,6	23,6
3	1,022	3,4	4,0	19	1,152	22,9	24,9
4	1,029	4,5	5,1	20	1,161	24,2	26,3
5	1,036	5,5	6,3	21	1,171	25,7	27,8
6	1,044	6,7	7,6	22	1,180	27,0	29,2
7	1,052	8,0	9,0	23	1,190	28,5	30,7
8	1,060	9,2	10.2	24	1,199	29,8	32,1
9	1,067	10,2	11,4	25	1,210	31,4	33,8
10	1,075	11,4	12,7	26	1,221	33,1	35,5
11	1,083	12,6	14,0	27	1,231	34,6	37,0
12	1,091	13,8	15,3	28	1,242	36,2	38,6
13	1,100	15,2	16,8	29	1,252	37,7	40,2
14	1,108	16,4	18,0	30	1,261	39,1	41,5
15	1,116	17,6	19,4	31	1,275	41,1	43,5

Grade Baumé	SG.	HNO_3 bei 0°	HNO_3 bei 15°	Grade Baumé	SG.	HNO_3 bei 0°	HNO_3 bei 15°
32	1,286	42,6%	45,0%	44	1,440	69,0%	74,4%
33	1,298	44,4	47,1	45	1,454	72,2	78,4
34	1,309	46,1	48,6	46	1,470	76,1	83,0
35	1,321	48,0	50,7	47	1,485	80,2	87,1
36	1,334	50,0	52,9	48	1,501	84,5	92,6
37	1,346	51,9	55,0	49	1,516	88,4	96,0
38	1,359	54,0	57,3	49,5	1,524	90,5	98,0
39	1,372	56,2	59,6	49,9	1,530	92,2	100,0
40	1,384	58,4	61,7	50,0	1,532	92,7	
41	1,398	60,8	64,5	50,5	1,541	95,0	
42	1,412	63,2	67,5	51,0	1,549	97,3	
43	1,426	66,2	70,6	51,5	1,559	100,0	

Tabelle von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chemie. **1891**. 165), ausgeführt mit Säure von 99,70% HNO_3, die mit besonderer Vorsicht dargestellt war, und deren Entnahme durch eine Kugelpipette ohne irgend welchen Verlust an Dämpfen vorgenommen werden konnte; SG. bezogen auf luftleeren Raum.

% HNO_3	SG. bei 15°	Aenderung des SG. für ±1°	Korrektion der beobachteten SG. bei 13—17°	
			SG.	Korrektion für ±1°
1,06	1,00508	±0,00014	1,000—1,020	±0,0001
5,35	1,02900	0,00023	1,021—1,040	0,0002
9,85	1,05536	0,00032	1,041—1,070	0,0003
13,94	1,07984	0,00041	1,071—1,100	0,0004
18,16	1,10647	0,00047	1,101—1,130	0,0005
23,71	1,14252	0,00058	1,131—1,161	0,0006
26,52	1,16090	0,00064	1,162—1,200	0,0007
31,68	1,19528	0,00073	1,201—1,245	0,0008
34,81	1,21693	0,00079	1,246—1,256	0,0009
39,37	1,24700	0,00085	1,287—1,310	0,0010
43,37	1,27370	0,00092	1,311—1,350	0,0011
48,38	1,30571	0,00103	1,351—1,365	0,0012
52,35	1,32985	0,00110	1,366—1,400	0,0013
56,60	1,35452	0,00116	1,401—1,435	0,0014
60,37	1,37536	0,00127	1,436—1,490	0,0015
64,27	1,39511	0,00134	1,491—1,500	0,0016
68,15	1,41271	0,00138	1,501—1,520	0,0017
72,86	1,43274	0,00141		
74,79	1,44041	0,00145		
79,76	1,45929	0,00146		
83,55	1,47220	0,00145		
87,93	1,48568	0,00150		
91,56	1,49491	0,00155		
95,90	1,50371	0,00165		
97,76	1,50857	0,00165		
98,86	1,51370	0,00170		
99,70	1,52040	0,00172		

Die in einer Kurve ausgedrückten Werthe zeigen einen sehr regelmässigen Verlauf; der grösste Theil der Kurve fällt mit der von Kolb nahe zusammen; nur im oberen Theile sind die Abweichungen erheblich.

Um das wahre SG. und damit den Gehalt einer am Lichte gelb gewordenen, N_2O_4-haltigen Säure an HNO_3 zu bestimmen, genügt die volumetrische Bestimmung von N_2O_4 mit $KMnO_4$ und Reduktion des Gesammt-SG. nach den in folgender Tabelle enthaltenen Werthen für N_2O_4; es sind für 15°, bezogen auf H_2O von 4°, abzuziehen für:

0,25%	0,00050	5,00%	0,03225	10,00%	0,06600
1,00 „	0,00300	6,00 „	0,03950	11,00 „	0,07300
2,00 „	0,01050	7,00 „	0,04650	12,00 „	0,07850
3,00 „	0,01800	8,00 „	0,05325	12,75 „	0,08350
4,00 „	0,02525	9,00 „	0,06000		

(Lunge und Marchlewski, Z. f. angew. Chem. **1892**. 10, 330).

Rothe, rauchende Salpetersäure heisst die mit N_2O_4 und N_2O_3, resp. HNO_2 thunlichst ges. HNO_3, die unter Anwendung von konz. H_2SO_4 bei Darstellung (siehe oben) von HNO_3 als sogen. Rohsäure erhalten wird; um die übergehenden Dämpfe möglichst zu kondensiren, ist für besonders gute Kühlung zu sorgen. Entsteht auch beim Mischen von N_2O_4 mit HNO_3, wobei 50% der ersteren gelöst werden (Mitscherlich, P. A. **18**. 157); beim Durchleiten von NO durch HNO_3 unter Aufnahme von O. Zur Darstellung können statt 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. $NaNO_3$ auch gleiche Mol. $HKSO_4$ und KNO_3 benutzt werden (Mitscherlich).

Im Handel findet sich gewöhnlich eine Säure von 48° B. = 1,5 SG.; eine Säure vom SG. 1,518 enthielt 4,16% N_2O_4 (Feldhaus, Fr. **1**. 426). Beim Erwärmen und durch Einblasen eines Luftstromes wird sie nahezu farblos; auch beim Vermischen mit H_2O nach: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$; erfolgt beim Mischen mit H_2O keine Erwärmung, so entweicht auch kein Gas (Feldhaus).

Zersetzungen der HNO_3. Durch den galvanischen Strom, den starke HNO_3 gut leitet, wird nur das H_2O der Säure zersetzt, der freiwerdende H reduzirt sie weiterhin zu NO; verd. HNO_3 entwickelt um so mehr H, je stärker der Strom und je verdünnter sie ist (Faraday). $HNO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ gibt anfangs kein Gas, dann NO, später NO und H; $HNO_3 + 7 H_2O$ färbt sich am —Pol blau, gibt H und N, später NO, die —Zelle enthält NH_4NO_3, während am +Pol O auftritt; sehr verd. HNO_3 entwickelt am —Pol H, oder H, N und Spuren von NH_3; dabei konzentrirt sich die Säure am +Pol bis zu $HNO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ (Bourgoin, C. r. **70**. 811); es entstehen auch N_2O (Bourgoin, Bl. [2] **12**. 435), NH_3O (Bourgoin, B. **3**. 325).

Beim Erhitzen unter Druck erfolgt Zersetzung, wesshalb die D. nicht genau bestimmbar ist (siehe oben); die Menge des zersetzten Dampfes beträgt nach Carius (A. **169**. 273) bei

86°	100°	130°	160°	190°	220°	250°	256°
9,53%	11,77%	18,78%	28,96%	49,34%	72,07%	93,03%	100%

die D. des Dampfes bei denselben T.

2,05	2,02	1,92	1,79	1,59	1,42	1,29	1,25

bleibt von da ab bis 312° konstant; der Dampf besteht aus $2NO_2 + O + H_2O$, die berechnete D. 1,20; nach Braham und Gatehouse

(Ch. N. 31. 112) zerfallen beim S. des Sn (228°) 2,5%, beim S. des Pb (325°) 20 bis 30%, bei dunkler Rothglut 54%, bei heller Rothglut 89%; dieselben sind der Ansicht, dass nur HNO_2-haltige HNO_3 beim Kochen zersetzt wird, dagegen HNO_2-freie nicht. Nach Veley (Ch. N. 66. 175, 189, 200, 214, 225) zersetzt sich konz. HNO_3 schon bei 58° merklich, bei 100° stärker; verdünntere Säure erst in höherer T.; eine Säure von 0,2563 g HNO_3 pro 1 ccm bei 195° noch nicht merklich; bei Ausschluss von Sonnenlicht und organischer Substanz ist die Zersetzlichkeit nicht so gross, wie bisher angenommen wurde. In Weissglut entstehen N, O und eine verd. HNO_3 (Scheele); richtiger wohl NO, O und H_2O.

Am Lichte färbt sich HNO_3 von SG. 1,4 unter Entwickelung von O gelb (Scheele); verdünntere HNO_3 nach dem Mischen mit H_2SO_4 (Gay-Lussac). Durch Platinmohr wird HNO_3 vom SG. 1,35 schon bei 0° im Dunkeln zersetzt (Schönbein, J. pr. 75. 103).

In sehr verd. wässerigen Lsg. zerfällt HNO_3 entsprechend der Reaktionsgleichung $\frac{dc}{dt} = kc$, worin t die variable Zeit, c die variable Konzentration bedeuten; T.-Erniedrigung von 26° auf 11° verkleinert den Reaktionskoeffizienten k um ca. ein Drittel; Oxydation durch die Luft ist nicht merklich; Gegenwart von NO verlangsamt den Verlauf (Montemartini, R. Acad. Lincei 6. 263). H wirkt bei gewöhnlicher T. nicht ein; mit HNO_3-Dampf durch ein glühendes Rohr geleitet, veranlasst er unter starker Verpuffung Bildung von N; erw. Platinschwamm kommt in dem Gemische zum Glühen; es bilden sich H_2O und NH_3 (Kuhlmann); H in statu nascendi reduzirt, wenn in saurer Lsg. entwickelt, HNO_3 zu O-ärmeren Verbindungen, in alkalischen Flüss. vollständig zu HN_3 (Pavesi, B. 3. 914); mitunter bildet sich NH_3O (siehe dieses). Mit HCl gibt NHO_3 das sogen. Königswasser, in dem NOCl und NO_2Cl enthalten sind; mit Cl-Metallen dieselben Verbindungen neben Cl und Nitraten, oder sie verwandelt in Oxyde unter Verdrängung des Cl. HBr zersetzt HNO_3 unter Bildung von NO_2, H_2O und Br (Schönbein), Bromide geben Nitrate (Schlesinger, Repert. [2] 35. 74). J wird zu J_2O_5 oxydirt, daneben entstehen NO_2 und NO; HJ bildet NO, H_2O und J; rauchende HNO_3 in HJ-Gas getropft, zerfällt mit rother Flamme unter Bildung von J-Dampf (A. W. Hofmann). S wird um so leichter durch HNO_3 vom Sied. 86° oxydirt, je feiner vertheilt er ist; in siedender HNO_3 vom SG. 1,42 schmilzt er zu schwieriger oxydirbaren Tropfen (Bunsen, A. 106. 3). Durch H_2S wird reine HNO_3 vom SG. 1,18 nicht zersetzt (A. Vogel; Millon); HNO_2-haltige gibt S, H_2SO_4, NO, N, NH_3 (Kemper, A. 102. 342; Johnston, P. A. 24. 354; Leconte, A. ch. [3] 21. 180). SO_2 gibt mit einem Gemische von konz. HNO_3 und H_2SO_4 $SO_2(NO_2)(OH)$; verd. HNO_3, welche SO_2 sonst nicht angreift, wird, wenn in H_2SO_4 gelöst, zersetzt (R. Weber); flüss. SO_2 gibt in HNO_3 getropft rothe Dämpfe und $SO_2(NO_2)(OH)$ (Sestini, Bl. [2] 10. 226). Se wird durch HNO_3 in der Wärme zu H_2SeO_3 (Berzelius); H_2Se wird durch rauchende HNO_3 unter Feuererscheinung oxydirt (A. W. Hofmann). NO wird um so reichlicher absorbirt, je konzentrirter und kälter die HNO_3 ist; dabei entstehen N_2O_4 und HNO_2; über Färbung der HNO_3 durch HNO_2 resp. N_2O_3 vergl. dieses (Thénard; Marchlewsky, B. 24. 3271). Nach Veley

(l. c.) löst sich NO entweder in HNO_3 oder es setzt sich damit um nach: $2NO + HNO_2 + H_2O = 3HNO_2$; in konzentrirterer Säure wird NO_2 und HNO_2, in verdünnterer nur HNO_2 gebildet; in Säure mit weniger als 30% HNO_3 ist die Reaktion umkehrbar, der Bruch $\frac{p}{q}$, worin p die aktive Masse der HNO_3, q die der HNO_2 bedeutet, ist konstant, der Werth $\frac{p}{q}$ = ca. 9; in verd. Lsgn. nimmt die Menge der HNO_2 bei steigender T. bis zu 32° zu, dann ab; in konzentrirteren Lsgn. nimmt sie mit steigender T. konstant ab; Lsgn. von HNO_2 und HNO_3 zersetzen sich miteinander; die Geschwindigkeit der Zersetzung scheint nicht von den wirklich vorhandenen Mengen der beiden Säuren abhängig zu sein, sondern von dem Verhältnisse derselben zu einander; sie ist umso grösser, je mehr HNO_2 auf 1 Mol. HNO_3 zugegen ist. P wird heftig oxydirt, durch die entwickelte Wärme kommt es zur Verbrennung unter intensiver Lichterscheinung. PH_3 wird energisch oxydirt (Graham); ein mit rauchender HNO_3 befeuchteter Glasstab entzündet jede Blase PH_3 (A. W. Hofmann, B. **3.** 660). As_4O_6 entwickelt mit HNO_3 vom SG. 1,38 beim Erwärmen N_2O_4 (Nylander); vom SG. 1,38 bis 1,40 N_2O_3 und N_2O_4, vom SG. 1,5 nur N_2O_4 (Hasenbach); Säure vom SG. 1,2 gibt meist N_2O_4; dadurch, dass sie weiterhin verdünnter wird, NO (Bunge, Z. [2] **4.** 648). Kohle verbrennt in konz. HNO_3 lebhaft; pulverförmige Kohle entwickelt selbst bei grösster Kälte CO_2-freies N_2O_4 (Schönbein, P. A. **73.** 326); organische Verbindungen werden unter Druck vollständig oxydirt (Carius, B. **3.** 697). Durch $SnCl_2$ wird aus HNO_3 anfänglich NH_3O, durch Ueberschuss NH_3 gebildet (Dumreicher, Wien. Anz. **1880.** 161). Metalle werden von HNO_3 in der Wärme entweder zu Nitraten gelöst, oder in unlösl. Oxyde wie Sb, Sn, Wo, Mo, oder in lösl. Oxyde wie As verwandelt, oder gar nicht angegriffen, wie Au, Pt, Rh, Ir; dabei entstehen N_2O_4, NO, auch N_2O und N; Sn, auch Zn, Cd, Fe geben überdiess NH_3 (Kuhlmann, A. **27.** 27), Sn auch NH_3O. Wenn HNO_3 von 30% Gehalt keine HNO_2 enthält, oder wenn zur Oxydation entstehender HNO_2 Körper, die dieselbe oxydiren, wie H_2O_2, $KClO_3$, $KMnO_4$ zugefügt werden, oder wenn ein Luftstrom eingeleitet wird, oder durch Harnstoff die gebildete HNO_2 zerlegt wird, werden Cu, Hg, auch Bi nicht gelöst; unter Bedingungen, unter denen die Metalle sich lösen, wächst mit der Menge gelösten Metalls auch die der HNO_2, es bildet sich NO neben Nitrit, das zu Nitrat wird; in 1% HNO_2 lösen sich Bi, Cu, Hg sehr leicht (Veley, Ch. N. **63.** 3). Nach Montemartini (G. **22.** 250, 277, 384, 426) entstehen bei starkem Ueberschuss von HNO_3 entweder NO_2, HNO_2, N_2O_3 und NO oder ausser diesen $H_2N_2O_2$, N_2O, N und NH_3, überdiess noch H; die Reaktionen sind allgemein: $M + 3HNO_3 = M(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O$ oder $M + 4HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ oder $2M + 6HNO_3 = 2M(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O$; für Alkalimetalle noch $M + H_2O = M(OH) + H$. Sb gibt mit 70%iger Säure nur NO, kein NH_3; Bi kein NH_3, auch kein N_2O und keinen N; bei Sn findet das Maximum der NH_3-Bildung bei ca. 1% HNO_3 statt, daneben entsteht viel N_2O und N; Na gibt NH_3 und H; ebenso Mg; bei Zn und Cd ist die Menge des gebildeten NH_3 abhängig von der Konzentration der Säure, das Maximum wird bei 27,5% HNO_3 erreicht; Pb gibt etwas NH_3;

Cu mit einer Säure von weniger als 30% nur NO_2 und HNO_2, mit Säure von höherer Konzentration stets weniger NO_2, mit 70%iger Säure entsteht nur NO; Ag und Hg, ebenso Al geben kein NH_3; Mn gibt NH_3 und auch H; Fe gibt mit 1%iger Säure das Maximum von NH_3, Säure mit mehr als 52% ist wegen Eintritt des Passivitätsphänomen nicht anwendbar; bei Co und Ni entstehen in verd. Säuren beträchtliche Mengen von NH_3; Mo gibt nur NO, kein NH_3, N_2O und keinen N. Die Bildung von NH_3 ist nicht auf die Einwirkung von verd. HNO_3 beschränkt; die Bildung von NO_2 stets eine sekundäre Reaktion; bei Cd, Co und Ni aus der Zersetzungder HNO_2 herrührend, beim Fe auch durch Oxydation von FeO-Salz durch HNO_3 sich bildend; an gasförmigen Produkten waltet N_2O vor, bei Co entsteht auch viel N; die Hypothese der Reduktion der HNO_3 durch nascirenden H ist weiterhin nicht haltbar, vielmehr wirkt HNO_3 oxydirend bei gleichzeitiger Betheiligung des in ihr enthaltenen H_2O. Metalloxyde werden durch HNO_3 soweit oxydirt als möglich, dabei entsteht zumeist NO.

Konstitution. HNO_3 ist eine einbasische Säure, der die Struktur $NO_2.OH$ zukommt; je nach der W. des N hat man $\overset{III}{N}\begin{matrix}-O\\-O\\-OH\end{matrix}\!\!>$ oder $\overset{V}{N}\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix}$ zu schreiben; für die erstere Formel spricht die Bildung der Amide $-NH_2$, die aus $-NO_2$ ohne Wechsel der W. abgeleitet werden können.

HNO_3 gibt nur eine Reihe von Salzen (Nitrate); die basischen Nitrate sind zum Theil von mehrsäurigen Basen, zum Theil von H_2O-reicheren Hydraten abzuleiten; saure Salze sind nicht bekannt. Die neutralen bilden sich leicht aus den Metallen, Oxyden, Karbonaten, sind alle in H_2O lösl., einige auch in Alk., haben zumeist einen kühlenden Geschmack, sie sind in höherer T. zersetzlich, anfangs unter Bildung von Nitriten, weiterhin unter Zerfall in NO, O und Oxyde, Superoxyde (Mn), Metall (Ag); brennbare Körper verpuffen beim Erhitzen mit Nitraten. Gegen Reduktionsmittel verhalten sie sich wie HNO_3; Säuren mit höherem Sied., wie H_2SO_4, oder nichtflüchtige Säuren zersetzen sie.

Erkennung. In konzentrirteren Lsgn. an der durch NO bewirkten Braunfärbung von $FeSO_4$ in Form eines Kryst. oder Lsg. auf Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 zu der zu prüfenden Flüss.; in verd. Lsgn., besonders in H_2O, durch Zufügen von etwas verd. H_2SO_4, Zn und ZnJ_2-Stärkelsg., wobei HNO_2 zuerst gebildet wird, somit nicht schon vorhanden sein darf; durch Zugabe des doppelten Vol. konz. H_2SO_4 und sehr verd. Indigolsg., von der bei Anwesenheit von Nitraten einige Kubikcentimeter zur bleibenden Blaufärbung der Flüss. verbraucht werden; durch Zugabe von einigen Körnchen Diphenylamin und zweimal rasch nach einander von je 0,5 ccm konz. H_2SO, wobei durch Blaufärbung noch 1 Thl. N_2O_5 auf 100000 Thle. erkannt wird, bei weniger N_2O_5 tritt die Färbung erst nach einigen Minuten ein; wird in gleicher Weise eine Spur Brucin angewendet, so tritt Rothfärbung ein.

Anwendung. Zur Darstellung von H_2SO_4 und salpetersaurer Salze; als starkes Oxydationsmittel; zum Beizen von Metallgegenständen in den verschiedensten Gewerben; zur Scheidung von Au und Pt von den anderen Metallen; zur Darstellung organischer Nitroprodukte (Schiessbaumwolle, Nitroglycerin, Nitrobenzol etc.); mit HCl gemischt, als Königswasser, zum Lösen von Au- und Pt-Metallen, in der Analyse, als Arzneimittel u. s. w.

Höhere Hydrate der Salpetersäure.

Der Theorie nach sind, von $\overset{v}{N}$ sich ableitend, möglich $\overset{v}{N}(OH)_5$, das in der Reihe der verwandten Elemente auch nicht bekannt ist, $\overset{v}{N}O(OH)_3$ und $N_2O_3(OH)_4$, die den entsprechenden Säuren des P, As, Sb analog wären. Roscoe (A. 116. 203) konnte in der konstant bei 123° siedenden HNO_3 kein solches höheres Hydrat erkennen; ebensowenig ist die Annahme eines derselben nach den beim Mischen von HNO_3 mit H_2O entwickelten Wärmemengen nach Thomsen (l. c.) berechtigt; die Annahmen von Wislicenus und Berthelot sind bei HNO_3 entsprechend berücksichtigt. Für die Existenz eines Hydrates $HNO_3.3H_2O$ hat Bourgoin (C. r. 70. 811) angeführt, dass nur eine dieser Konzentration entsprechende HNO_3 durch den galvanischen Strom zersetzt wird, und Kolb (A. ch. [4] 10. 140) hat für diesen Verdünnungsgrad das Maximum der Kontraktion beobachtet; ferner scheint die Existenz gewisser basischer Salze dafür zu sprechen; so die von Löwe (J. pr. 98. 385) dargestellten $N_2O_5.6PbO.H_2O$, das

```
   —O
   —O>Pb
v
N  —O
   —O>Pb
   —O—Pb.OH
```

sein könnte, und $N_2O_5.3PbO$, das

```
    —O
NO—O>Pb
    —O
    —O>Pb
NO—O
    —O>Pb
```

geschrieben werden kann.

Disalpetersäure $H_2N_4O_{11}$.

Weber (P. A. 147. 113) erhielt durch Mischen von geschmolzenem N_2O_5 mit möglichst farbloser HNO_3 und Abkühlen auf —5° bis —10° eine kryst. Verbindung, die durch vorsichtiges Umdrehen des Stöpselglases, in dem sie dargestellt worden war, von der Mutterlauge befreit, bei gewöhnlicher T. eine gelbe, an der Luft rauchende, mit H_2O sich stark erh. Flüss. darstellt; wird bei —5° fest, hat bei 18° SG. 1,642, zerfällt beim Erwärmen in $N_2O_5 + 2HNO_3$; kann in geschlossenen Gefässen nicht aufbewahrt werden, da sie leicht unter Explosion zerfällt. Ob die Verbindung nur eine molekulare oder vielleicht

```
N —OH
| =O
O —O—NO2
| —O—NO2
N =O
  —OH
```

ist, ist nicht sicher.

Stickstoff und Chlor.

Chlorstickstoff.

NCl_3; MG. 120,12; 100 Thle. enthalten 11,66 N, 88,34 Cl.

Geschichtliches. Wurde von Dulong 1812 (Schw. J. 8. 302) bei der Einwirkung von Cl auf NH_4-Salze nach: $NH_4Cl + 6Cl = 4HCl + NCl_3$ erhalten.

Bildung und Darstellung. Aus der wässerigen Lsg. von NH_4-Salzen mit starken Säuren beim Einleiten von Cl; aus Lsg. von NH_3 oder von Salzen mit schwachen Säuren entsteht fast nur N nach: $2NH_3 + 6Cl = 6HCl + N_2$; Bildung von NCl_3 erfolgt ohne T.-Erhöhung, bei 0° gar nicht, bei gewöhnlicher T. langsamer als bei 32° und darüber; Anwesenheit von S, $(NH_4)_2S$, Kohle verhindert die Bildung (Porret, Wilson und Kirk, Gilb. Ann. 47. 56, 69). Aus wässeriger Lsg. von HClO und NH_3 oder NH_4-Salzen nach: $NH_4Cl + 3HClO = HCl + 3H_2O + NCl_3$ (Balard). Bei der Elektrolyse von konz. wässeriger Lsg. von NH_4Cl bilden sich am +Pole Tropfen von NCl_3 (Kolbe, J. pr. 41. 137); für Demonstrationszwecke benutzt man bei 35° ges. Lsg., lässt den aus Platinblech bestehenden +Pol in die in einem Glascylinder befindliche Salzlsg. eintauchen und überschichtet diese mit etwas Terpentinöl; beim Aufsteigen der Tröpfchen von NCl_3 in letzteres erfolgen harmlose Explosionen; zur Bildung grösserer Mengen von NCl_3 kann es nach diesem Verfahren nicht kommen (Böttger, Jahrb. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1871 und 1872. 17; vergl. auch Gorup-Besanez, Lehrb. 2. Aufl. 1866. 1, 219). Zweckmässig arbeitet man nicht in Glasgefässen, sondern mit kleinen Schälchen von Pb, die bei unerwarteten Explosionen nur deformirt, aber nicht zertrümmert werden.

Eigenschaften. Dunkelgelbe, ölige Flüss.; SG. 1,653; bei —40° noch nicht fest (Davy, Phil. Trans. 1813. 1, 242); SG. muss geringer sein, da NCl_3 leichter ist als konz. NH_4Cl-Lsg.; verdunstet an der Luft rasch, lässt sich unter 71° dest. (Porret, Wilson und Kirk); riecht durchdringend, greift Augen und Schleimhäute an, jedoch weniger heftig als Cl; explodirt ausserordentlich heftig bei T. über 93° unter Zerfall in N + 3Cl, wobei von 1 g 316 Cal. und 370 l Gas produzirt werden (Wagner, Ch. C. 1872. 125); durch Zusammenkommen mit O_3 schon bei gewöhnlicher T. (Jouglet, C. r. 70. 539); mit Se, P und gepulvertem As (Serullas, A. ch. 69. 75); weniger heftig mit Wasserstoffhypersulfid, wässerigem NH_3, NO, in CS_2 gelöstem P, PH_3, Ca_3P_2, mit fetten Oelen, Terpentinöl, einigen Harzen, Kautschuk; explodirt nicht mit S, Kohle, Metallen, Metallsulfiden, Säuren, verd. Alkalien, Alk., Ae., Benzoësäure, Zucker, Eiweiss, vielen Harzen und Fetten (Porret, Wilson und Kirk); KOH und H_2O bringen es durch die Erwärmung (Porret), KCN fest oder in konz. Lsg. (Millon, A. ch. 69. 75) zur Verpuffung. Langsame Zersetzung erfolgt von selbst

unter kaltem H_2O (Davy; Serullas); mit H_2S unter Bildung von S, N und NH_4Cl (Serullas; Bineau, A. ch. [3] **15.** 82); mit wässeriger Lsg. von SO_2 (Gladstone, Soc. **7.** 51); mit verd., auch konz. H_2SO_4, NH_3, wässeriger Lsg. von As_4O_6, verd. Lsg. von KOH u. s. w. Ohne Veränderung lösl. in CS_2, durch den auch Verpuffung mit P und fetten Oelen verhindert oder verlangsamt wird (Porret, Wilson und Kirk), in S_2Cl_2 und PCl_3 (Davy).

Die Analyse des NCl_3 ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden; Bineau (l. c.) hat aus den bei der langsamen Zersetzung mit Hg entstehenden Mengen von N und Cl die Formel NCl_3 abgeleitet; Millon und Gladstone glauben, dass NCl_3 noch H enthalte und vielleicht $NHCl_2 + NCl_3$ ist; alkylirte Verbindungen, die durch Dest. von Alkylaminen mit Chlorkalk entstehen, wie $N(CH_3)Cl_2$ (Köhler, B. **12.** 770, 1869), $N(C_2H_5)Cl_2$ (Tscherniak, Bl. [2] **24.** 451) sind weitaus beständiger, zersetzen sich aber bei längerem Stehen auch von selbst.

Nitrosylchlorid.

Nitrosylchlorür. Chlorsalpetrige Säure. Chlorid der salpetrigen Säure.

NOCl; MG. 65,34; 100 Thle. enthalten 21,44 N, 24,43 O, 54,13 Cl.

Bildung. Nach Gay-Lussac (A. ch. [3] **23.** 203) durch direkte Vereinigung von 2 Vol. NO und 1 Vol. Cl; nach Williams (Ch. N. **53.** 106) findet eine solche weder bei 150°, noch bei T. bis Rothglut statt; das in Glühhitze entstehende, durch Abkühlung verdichtete Produkt ist ein Gemenge von NOCl und NO, welches Cl gelöst enthält. Aus NO_2 und N_2O_3 durch PCl_3, PCl_5, $AsCl_3$ (Naquet, Bl. **1860.** 9. März; J. **1860.** 102); aus NO_2 und HCl unter Abkühlung auf —22°, wobei NOCl und NO_2Cl, die durch Dest. getrennt werden können, entstehen (Müller, A. **122.** 1); aus KNO_3 und PCl_5 (Naquet l. c.). Aus dem Gemenge von HNO_3 und HCl, dem sogen. Königswasser, durch fraktionirte Dest. (Gay-Lussac). Durch Erhitzen von Bleikammerkryst. $SO_2(NO_2)OH$ mit NaCl auf ca. 85° nach: $SO_2(NO_2)OH + NaCl = NOCl + SO_2(ONa)(OH)$ (Tilden, Soc. [2] **12.** 630; Girard und Pabst, Bl. [2] **30.** 531).

Eigenschaften. Gelblichrothe Flüss.; Sied. —5° (Müller; Girard und Pabst); kann durch einmalige Rektifikation rein erhalten werden; D. des Dampfes bei 10° 2,33 bis 2,29 (Tilden l. c.). Vereinigt sich bei gewöhnlicher T. mit einer Anzahl von Chloriden zu Doppelverbindungen, die sehr hygroskopisch, durch H_2O leicht zersetzlich sind; bekannt sind $SbCl_5.5NOCl$, citronengelb, ohne Zersetzung sublimirbar; $BiCl_3.NOCl$, orangegelb, unbeständig; $SnCl_4.2NOCl$, dunkelgelb, sublimirbar; $ZnCl_2.NOCl$, citronengelb, unbeständig; $TlCl,TlCl_3.2NOCl$, crêmegelb, in höherer T. zersetzlich; $Cu_2Cl_2.2NOCl$, schwarz, unbeständig, in $2CuCl_2$ und 2NO zerfallend; $Fe_2Cl_6.2NOCl$, goldbraun, sehr beständig, in niederer T. schon flüchtig; $AuCl_3.NOCl$, dunkelorange, beständig, bei starkem Erhitzen zersetzt; $PtCl_4.NOCl$, goldbraun, be-

ständig, bei starkem Erhitzen zersetzt (Sudborough, Soc. 59. 655); auch mit $TiCl_4$ und Al_2Cl_6. Auf Metalle als feine Pulver oder dünne Bleche angewendet wirkt NOCl verschieden ein: weder in der Kälte noch bei 100° unter Druck angreifbar Mg; nur in der Wärme mässig angegriffen Mn und Ni; stärker, aber nur oberflächlich angegriffen Ag; bei längerer Einwirkung bei 100° angegriffen Cd, Pb, Tl, Cu, Au, Pt; schon in der Kälte leicht angreifbar As, Sb, Bi, Sn, Zn, Hg, Al, Fe (Sudborough l. c.). Mit Metalloxyden bildet es Chloride und Nitrite. Von H_2SO_4 wird NOCl aufgenommen unter Bildung eines gelbrothen Oeles (R. Weber).

Chloruntersalpetersäure.

Nach Gay-Lussac soll aus NO und Cl neben NOCl auch $NOCl_2$, ein Chlorid der Untersalpetersäure, entstehen, das auch aus Königswasser neben NOCl und Cl zu erhalten ist; als Gas citronengelb, sonst flüss.; Sied. —7°; zerfällt mit H_2O in HNO_2 und HCl; ist wahrscheinlich nur Cl-haltiges NOCl.

Nitrylchlorid.

Nitroylchlorid. Nitroxylchlorid. Chlorsalpetersäure.
Chlorid der Salpetersäure.

NO_2Cl; MG. 81,30; 100 Thle. enthalten 17,23 N, 39,26 O, 43,51 Cl.

Bildung. Aus NO_2 und Cl in höherer T. (Hasenbach, J. pr. [2] 4. 1); aus NO_2 und HCl neben NOCl (Müller, A. 122. 1); aus HNO_3 und $SO_3H.Cl$ (Williamson, Lond. R. Soc. Proc. 7. 11); aus trockenem $AgNO_3$ mit Cl bei 95 bis 100° neben AgCl und O (Odet und Vignon, C. r. 70. 96); aus $Pb(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$ durch $POCl_3$ (Odet und Vignon, C. r. 69. 1142); wahrscheinlich auch aus HNO_3 und PCl_5 (Schiff, A. 102. 115); aus NO_2 und $CrO_2(OK)Cl$ (Heintze, J. pr. [2] 4. 58). Meissner (Jenaische Zeitschr. 10. 27) konnte nach den Methoden von Williamson, Odet und Vignon, Schiff, Müller, kein NO_2Cl erhalten.

Eigenschaften. Schwach gelbe Flüss., Sied. +5° (Odet und Vignon; Müller, A. 122. 1); SG. bei 14° 1,32; D. 2,52 bis 2,64, berechnet 2,82 (Müller); bei —31° noch nicht fest; färbt sich mit Eis dunkelgrün; zersetzt sich mit H_2O in HNO_3 und HCl; gibt mit $AgNO_3$ AgCl und N_2O_5 (Odet und Vignon); mit Pt $PtCl_4$ (Müller).

Königswasser.

Geschichtliches. Königswasser war schon Geber (8. Jahrh.) bekannt und wurde, bevor noch die HCl bekannt war, durch Lösen von NH_4Cl in HNO_3 bereitet. Den Namen Königswasser (weil es Au,

den König der Metalle löst) gebrauchte zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrh., auch kannte er die Darstellung aus HNO_3 und HCl; Glauber dest. Kochsalz mit HNO_3. Es galt bis zur Entdeckung des Cl als eine eigene Säure (Kopp, Gesch. 3. 349).

Bereitung. Durch Mischen von HNO_3 und HCl entsteht eine sich allmählich, in der Wärme schneller gelb färbende Flüss., die Cl abgibt, NOCl und NO_2Cl enthält. Die konz. Säuren wirken schon unter 0° auf einander (Köne, Berzel. J. B. **25**. 60); durch Verdünnen mit viel H_2O werden die ursprünglichen Säuren zurückgebildet, weshalb auch die verd. Säuren weder auf einander, noch auf Metalle wirken; dies geschieht aber beim Erwärmen oder bei Zusatz von KNO_2 (Millon, A. ch. **69**. 75); die Farbe des Königswassers wird durch Cl und NO_2 bedingt; die Bildung freien Cl hört auf, sobald die Flüss. damit ges. ist, schreitet aber fort, wenn Cl entweichen kann (Berzelius); wird beim Erhitzen kein Cl mehr entwickelt, so wird auch Au nicht mehr gelöst (Davy, Quart. J. of Science. **1**. 67). Gewöhnlich wird Königswasser aus 1 Thl. HNO_3 und 2 bis 3 Thln. HCl dargestellt und findet als äusserst energisches Oxydationsmittel, auch zur Darstellung gewisser Chloride Anwendung. P, As_4O_6, Cu, Ag, Hg, $FeCl_2$ entwickeln daraus NO, Sn bildet NH_4Cl, $SnCl_2$, N_2O (Gay-Lussac).

Stickstoff und Brom.

Bromstickstoff.

Auf Zusatz einer wässerigen Lsg. von KBr zu unter H_2O befindlichem NCl_3 bilden sich KCl und eine dunkelrothe, schwere, leichtflüchtige, ölige Flüss., deren Dampf widrig riecht, die Augen reizt; wässeriges NH_3 zersetzt sie unter Bildung weisser Nebel; P und As veranlassen heftige Explosionen; unter H_2O zersetzt sie sich von selbst in N, Br und NH_4Br; sie ist vielleicht NBr_3 (Millon, A. ch. **69**. 75).

Nitrosylbromid.

Nitrosylbromür. Bromsalpetrige Säure. Bromid der salpetrigen Säure.

NOBr; MG. 109,73; 100 Thle. enthalten 12,77 N, 14,54 O, 72,69 Br.

Bildung. Durch Einleiten von NO in auf —7 bis —15° abgekühltes Br, wobei ersteres rasch absorbirt wird (Landolt, A. **116**. 177); durch Einwirkung von $SO_2(NO_2)OH$ auf NaBr (Girard und Pabst, Bl. [2] **30**. 531).

Eigenschaften. Schwarzbraune Flüss.; fängt bei —2° zu sieden an (Landolt), unter 0° (Frölich, A. **224**. 270); Sied. in Folge Gehaltes an freiem Br viel höher, zu +19° gefunden (Girard und Pabst);

in höherer T. in NO und Br zerfallend; sinkt in kaltem H_2O zunächst ohne Veränderung unter; bei 14° beginnt Zersetzung in HNO_2 und HBr; von unechtem Blattgold und Hg unter Bildung von NO und Bromiden zersetzt (Landolt); gibt mit KOH KBr und KNO_2, mit HgO $HgBr_2$ und HNO_2 (De Koninck, B. **2.** 122). Mit Br_2 scheint es sich zu einer sehr losen Molekularverbindung $NOBr.Br_2$ zu verbinden. Landolt (l. c.) und Muir (Ch. N. **31.** 276) erhielten dieselbe Verbindung gleichfalls durch Sättigen von Br mit NO als schwarzbraune Flüss., SG. 2,628 bei 22,6°, lässt sich bei raschem Erhitzen fast unverändert dest.; bei langsamem Erwärmen entweicht bis +24° NOBr, während Br erst bei 55 bis 59° übergeht (Frölich l. c.); mit H_2O entfärbt es sich schnell unter Bildung von HNO_3 und 3HBr; zersetzt sich langsam mit absolutem Alk., mit Ae. mischbar (Landolt).

Bromuntersalpetersäure.

Beim Erwärmen von NOBr geht zwischen 30 und 50° eine schwarzbraune, dem Br ähnliche Flüss. über, die dem Br-Gehalte zufolge ungefähr $NOBr_2$ ist; beginnt bei 46° zu sieden, zerfällt aber dabei theilweise unter Bildung von NO_2Br; unter H_2O sinkt sie unter und wird rasch in HBr, HNO_2 und HNO_3 zersetzt (Landolt); Frölich (l. c.) konnte die Verbindung nicht erhalten.

Nitrylbromid.

Nitroylbromid, Nitroxylbromid. Bromsalpetersäure.
Bromid der Salpetersäure.

NO_2Br; MG. 125,69.

Bildung. Wie NO_2Cl aus NO_2 und Br in höherer T. (Hasenbach, J. pr. [2] **4.** 1); soll auch aus NO_2 und $CrO_2(OK)Br$ entstehen (Heintze l. c.).

Eigenschaften. Da es beim Destilliren stets theilweise in seine Bestandtheile zerfällt, so ist nichts Verlässliches bekannt.

Stickstoff und Jod.

Jodstickstoff.

NJ_3, vielleicht auch NHJ_2.

Geschichtliches. Von Courtois, dem Entdecker des J, schon 1812 beobachtet; von Serullas (A. ch. **42.** 200), Millon (ib. **69.** 78), Marchand (J. pr. **19.** 1), Bineau (A. ch. [3] **15.** 71), Gladstone (Soc. **4.** 34 und **7.** 51), Bunsen (A. **84.** 1), Stahlschmidt (P. A. **119.** 421) untersucht.

Bildung. Durch Fällung einer alkoholischen Lsg. von J mit konz. wässerigem NH_3 und Auswaschen des schwarzen Niederschlages (Serullas, Gladstone, Stahlschmidt); durch Fällung von alkoholischer Lsg. von J mit alkoholischem NH_3 und Auswaschen mit absolutem Alk. (Bunsen); durch Fällung einer Lsg. von J in Königswasser, die JCl enthält, mit NH_3 und rasches Auswaschen mit kaltem H_2O (Bunsen); durch Uebergiessen von gepulvertem J mit konz. wässerigem NH_3, bis die anfangs dunkelbraune Flüss. fast farblos wird, und Dekantiren mit konz. wässerigem NH_3 (Stas, Gesetze der Proportionen, Leipzig. **1867**. 138); durch Fällen von KJ, J_2 mit NH_3 (Schönbein, J. pr. **84**. 392). Bei allen diesen Methoden kann die Bildung erfolgen nach: $2NH_3 + 6J = NH_3.NJ_3 + 3HJ$ oder $3NH_3 + 4J = NHJ_2 + 2NH_4J$; auch $2JCl + 3NH_3 = NHJ_2 + 2NH_4Cl$. Bei der Zersetzung von NH_4J mit Chlorkalk nach: $2NH_4J + Ca(OCl)_2 = NHJ_2 + CaCl_2 + 2H_2O + NH_3$ (Gladstone). Beim Zersetzen einer Lsg. von NH_4J und NH_4JO_3 mit KOH, nachdem zuvor mit HCl angesäuert worden war (Serullas). Durch Zersetzung von NCl_3 mit KJ (Millon).

Eigenschaften. Braunschwarzes bis schwarzes, feines Pulver; explodirt beim Trocknen auch bei gewöhnlicher T.; trockener NJ_3 explodirt mit starkem Knalle und grosser Heftigkeit mit im Dunklen wahrnehmbarem, violettem Lichte; Berührung mit einer Federfahne, leichte Stösse, geringe Erwärmung genügen dazu; feuchter NJ_3 verpufft beim Reiben nicht oder nur bei Anwendung grösserer Gewalt (Stas). Aus JCl bereiteter explodirt nicht von selbst, sondern nur bei Berührung (Böttger, Jahrb. d. phys. Ver. Frankfurt 1875 und 1876). Die Explosion kann auch durch hinreichend rasche Schwingungen veranlasst werden; NJ_3 auf Platten oder Saiten gebracht, die Töne mit mehr als 60 Schwingungen geben, explodirt beim Anstreichen derselben (Champion und Pellet, C. r. **75**. 210). Wird NJ_3 in die Brennpunkte zweier 2,5 m von einander entfernter Hohlspiegel gebracht und die in dem einen Brennpunkte befindliche Menge zum Explodiren gebracht, so explodirt der in dem anderen Brennpunkte befindliche NJ_3 sofort auch, dazwischen liegender dagegen nicht (Champion und Pellet l. c.).

Die Zusammensetzung des Körpers ist von allen Beobachtern etwas schwankend gefunden worden, so dass es nicht sicher ist, ob nur eine Verbindung NJ_3 oder NHJ_2, oder Doppelverbindungen $NH_3.NJ_3$, auch $NH_3.4NJ_3$ (Bunsen) vorliegen. Mallet (Ch. N. **39**. 257) fand in dem am heftigsten explodirenden Präparate das Verhältniss von N : J 1 : 2,94, in unreineren, schwächer explodirenden dagegen 1 : 2,09 bis 1 : 2,54; nach Stahlschmidt (l. c.) ist der aus alkoholischer J-Lsg. mit wässerigem NH_3 gefällte Körper NJ_3, der aus alkoholischer J-Lsg. mit alkoholischem NH_3 gefällte NHJ_2.

Unter kaltem H_2O tritt langsame, ruhige Zersetzung ein, die nach einigen Wochen vollständig ist; H_2O von 50 bis 60° zersetzt rasch, solches von 70° stürmisch; in kochendes H_2O geworfener NJ_3 verpufft; dabei entstehen N, NH_4J und NH_4JO_3 (Stas; Serullas, Millon). Das Licht ist dabei von Einfluss; unter H_2O geht die Zersetzung anfangs ruhig vor sich, endet aber gewöhnlich mit einer heftigen Explosion; unter NH_3 verläuft sie bis zu Ende ruhig; diffuses Licht

wirkt ebensowohl wie direktes; die Schnelligkeit der Zersetzung ist der Lichtintensität proportional; das Wärmespectrum ist ohne Wirkung, vom farbigen Theile zeigt der gelbe die grösste, der violette die geringste Wirkung (Guyard, C. r. 97. 526). Cl zersetzt ihn langsam; HCl löst ohne Gasentwickelung, die Flüss. enthält NH_4Cl und JCl, entstanden nach: $NHJ_2 + 3HCl = NH_4Cl + 2JCl$, kein J oder HJ (Gladstone; Bunsen); aus den dabei erhaltenen Mengen sind zumeist die Formeln des Körpers abgeleitet worden. Br-Wasser zersetzt sofort (Gladstone). H_2S zersetzt fast momentan, ohne Gasentwickelung, unter Abscheidung von S und Bildung von NH_4J (Serullas); daneben auch von HJ nach: $NHJ_2 + 2H_2S = NH_4J + HJ + 2S$ (Bineau; Gladstone); da auf 1 N 2,98 bis 3,16 J gefunden werden, so ist die Zersetzung nach: $NJ_3 + 3H_2S = NH_4J + 2HJ + 3S$ wahrscheinlicher (Stahlschmidt). SO_2 reagirt nach: $NHJ_2 + 2SO_2 + 4H_2O = NH_3 + 2HJ + 2H_2SO_4$ (Gladstone). As_4O_6 in wässeriger Lsg. zersetzt ihn langsam ohne Gasentwickelung nach: $NHJ_2 + As_2O_3 + 2H_2O = NH_4J + HJ + As_2O_5$ (Bineau). KOH und $Ca(OH)_2$ lösen unter Bildung von NH_3, KJO_3 und einer Spur N nach: $3NHJ_2 + 6KOH = 2KJO_3 + 4KJ + 3NH_3$ (Serullas). Zn reagirt nach: $NHJ_2 + 2Zn + H_2O = NH_3 + ZnO + ZnJ_2$ (Bineau).

Stickstoff und Fluor.

Ob eine von Gore (Soc. [2] 7. 391) durch Mischen von H_2O-freier HFl mit konz. HNO_3 oder durch Dest. von NaFl und $NaNO_3$ mit H_2SO_4 dargestellte, bei ca. 230° siedende, farblose, rauchende Flüss., die Pt und Paraffin nicht, Kautschuk rasch angreift, eine N—O—Fl-Verbindung ist, wie dies der Analogie mit den anderen Halogenen entsprechend sein könnte, bleibt fraglich.

Stickstoff und Schwefel.

Schwefelstickstoff.

N_2S_2; MG. 91,98; 100 Thle. enthalten 30,46 N, 69,54 S.

Geschichtliches. Von Soubeiran (A. ch. 67. 71) in unreinem, von Fordos und Gélis (C. r. 31. 702) in reinem Zustande dargestellt.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von NH_3 auf SCl_2 oder S_2Cl_2 (Soubeiran; Fordos und Gélis); von NH_3 auf $SOCl_2$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460). Zu einer Lsg. von 1 Vol. SCl_2 in 8 bis 10 Vol. CS_2 wird so lange trockenes NH_3 geleitet, bis der anfangs entstehende rothe, dann braun werdende Niederschlag sich wieder gelöst hat und die Flüss. goldgelb geworden ist; aus der von dem gleichzeitig gebildeten NH_4Cl abfiltr. Flüss. kryst. zuerst N_2S_2, später S; Bildung erfolgt nach: $3SCl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2S_2 + S$ (Fordos und Gélis). Wird SCl_2 nicht in CS_2 gelöst, sondern direkt mit NH_3

behandelt (Soubeiran), so entsteht ein Gemenge verschiedener Verbindungen gleichzeitig, dem NH_4Cl durch H_2O, S durch kalten CS_2, N_2S_2 durch kochenden CS_2 entzogen werden kann; das Produkt ist schwerer zu reinigen, weshalb Soubeiran die Formel N_2S_3 aufstellte; das von Gregory (Journ. Pharm. **21.** 315 und **22.** 301) dargestellte Produkt, angeblich NS_6, war ein Gemenge von viel S und wenig N_2S_2 (Fordos und Gélis). Aus $SOCl_2$ durch so lange fortgesetztes Einleiten von NH_3, als noch Erwärmung eintritt und Gas aufgenommen wird; die entstehende weisse, pulverige Masse, die N_2S_2, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_3$ und $(NH_4)_2S_3O_6$ enthält, wird mit kochendem CS_2 behandelt und N_2S_2 durch Krystallisation getrennt; Ausbeute 10% vom $SOCl_2$ (Michaelis).

Eigenschaften. Schön goldgelbe, gelbrothe (Michaelis), durchscheinende, rhombische Kryst., von Nicklès (A. ch. [3] **32.** 420) gemessen; SG. 2,1166 bei 15° (Michaelis); riecht schwach reizend (Fordos und Gélis), erst beim Erwärmen auf 120° (Michaelis); bei dieser T. dunkelroth, sublimirt bei 135°, schmilzt bei 158° unter langsamer Gasentwickelung und verpufft bei 160° mit schwacher Feuererscheinung (Michaelis), bei 157° (Fordos und Gélis); wird durch Reiben elektrisch; das goldgelbe Pulver explodirt durch Stoss oder beim Reiben sehr heftig (Fordos und Gélis); von H_2O nicht benetzt, darin unlösl., in $CH_3(OH)$, Alk., Ae., Terpentinöl wlösl., in kochendem CS_2 lösl., 15 g auf 1 kg (Fordos und Gélis). Die Bildungswärme für (N_2S_2) —32,2 Cal. (Berthelot und Vieille, C. r. **92.** 1307). Entzündet sich bei Berührung mit einem glühenden Körper ohne zu explodiren; H_2O zersetzt bei längerem Kochen nach: $4N_2S_2 + 15H_2O = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3$ (Fordos und Gélis); HCl wirkt heftig zersetzend unter Bildung von NH_4Cl und wahrscheinlich $2N_2S_2.SCl_2$ und SCl_2 (Michaelis); trockenes NH_3 ist ohne Wirkung, in Ae. gelöstes gibt bei 100° eine weisse sublimirbare Verbindung (Michaelis); HNO_3 zersetzt nur langsam (Fordos und Gélis); KOH reagirt nach: $2N_2S_2 + 6KOH + 3H_2O = 4NH_3 + 2K_2SO_3 + K_2S_2O_3$ (Fordos und Gélis).

Verbindungen des N_2S_2. Bei unvollständiger Einwirkung von NH_3 auf SCl_2, besser durch Zutropfen von SCl_2 zu in CS_2 gelöstem N_2S_2 entstehen $\mathbf{N_2S_2.SCl_2}$ als goldgelber, körniger Niederschlag, $\mathbf{2N_2S_2.SCl_2}$ als cochenillerothe Flocken, $\mathbf{3N_2S_2.SCl_2}$ als gelbes Pulver (Fordos und Gélis).

Mit $CHCl_3$ übergossener N_2S_2 löst sich beim Einleiten von Cl auf, die Flüss. wird meist orangeroth, dann olivengrün, schwarz, zuletzt rothbraun und scheidet beim Erkalten schöne Kryst. von $\mathbf{N_2S_2Cl_2}$ ab, aus der Mutterlauge kryst. oft 1 cm lange, schwefelgelbe Prismen; durch Zusatz von N_2S_2 zu in $CHCl_3$ gelöstem $N_2S_2Cl_2$ bilden sich lange, kupferrothe Nadeln von $\mathbf{(N_2S_2)_3Cl_2}$, weniger lösl. in $CHCl_3$ als die andere Verbindung, wird durch die geringste Menge Feuchtigkeit unter Schwärzung zersetzt (Demarçay, C. r. **91.** 854). Durch Einwirkung von mit $CHCl_3$ verd. S_2Cl_2 auf N_2S_2 in der Wärme hat Demarçay (C. r. **91.** 1066 und **92.** 726) Verbindungen erhalten, die von NS, als Thiazyl bezeichnet, abgeleitet werden und $\mathbf{S_4N_3Cl}$ Thiotrithiazylchlorid, $\mathbf{S_6N_4Cl_2}$ Dithiotetrathiazyldichlorid und $\mathbf{S_3N_2Cl_2}$ Thiodithiazyldichlorid benannt werden.

Schwefelstickstoffsäuren.

Unter diesem Namen, der seit längerer Zeit für eine grössere Zahl von Säuren, die von Frémy aus N_2O_3 und SO_2 erhalten worden waren, im Gebrauche steht, sollen alle N, S, O, zum Theil auch H enthaltenden sauren Verbindungen hier zusammengefasst werden. In Bezug auf ihre Nomenklatur hat bis vor Kurzem die grösste Verwirrung geherrscht, und erst durch eine gründliche Revision derselben durch Raschig (A. **241.** 166) ist es möglich geworden, dieselben auf Grund rationeller Formeln zu ordnen. Sie werden in folgender Ordnung besprochen werden: Sulfinsäure und Sulfonsäuren des NH_3, Sulfonsäuren des Hydroxylamins und Derivate desselben, einige mit diesen in nahem Zusammenhange stehende Säuren von nicht ganz feststehender Konstitution, Nitroso- und Nitrosulfonsäure und Derivate.

Amidosulfinsäure.

Rose's trocken-zweifach-schwefeligsaures Ammon oder Sulfitammon?

$NH_2.SO_2H$.

Bildung. Trockenes NH_3 und trockenes SO_2 kondensiren sich zu einer hellbraunen, durch H_2O farblos werdenden Masse (Döbereiner, Schw. **47.** 120). Die Vereinigung erfolgt nach H. Rose (P. A. **33.** 235; **42.** 415; **61.** 397) zu gleichen Vol., wenn auch beliebige Mengen der Gase gemischt werden.

Eigenschaften. Das Produkt, anfangs eine schmierige, gelbrothe Masse, bildet bei längerem Stehen gelbrothe, sternförmig angeordnete Nadeln, wird an der Luft weiss, zerfliesst schnell; in H_2O llösl. Die anfangs gelbliche Lsg. wird farblos, reagirt dann sauer; nach langem Stehen in geschlossenen Gefässen scheidet sie S ab; gibt beim Eindampfen im Vakuum $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2S_3O_6$; durch HCl wird aus frischbereiteter Lsg., auch aus solcher nach dem Kochen, kein S abgeschieden, wohl aber aus längere Zeit bei Luftabschluss gestandener; H_2SO_4 entwickelt aus frischer verd. Lsg. nur SO_2, aus konz. wird auch S gefällt; KOH entwickelt aus frischer Lsg. NH_3 schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen, in der Lsg. ist dann $K_2S_2O_3$ enthalten, woraus durch HCl S gefällt wird; $BaCl_2$ fällt aus frischer Lsg. $BaSO_4$, das Filtr. gibt auf Zusatz von HCl S und SO_2; $CuSO_4$ fällt frische Lsg. in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich CuS ab; $HgCl_2$ gibt einen weissen Niederschlag, wenn nicht im Ueberschuss schwarzes HgS. Die wässerige Lsg. zeigt somit im wesentlichen die Reaktionen der Thiosulfate und Trithionate (H. Rose).

Das Diamid der H_2SO_3, das $SO_2(NH_2)_2$ ist derzeit nicht bekannt; aus $SOCl_2$ und NH_3 bildet es sich nicht, sondern es entstehen N_2S_2,NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_3$ und $(NH_4)_2S_3O_6$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460).

Amidosulfonsäure.

Sulfaminsäure, Pyrosulfaminsäure von H. Rose.

$NH_2.SO_3H$.

Bildung. Aus dem von Rose (l. c.) durch Einwirkung von SO_3 auf trockenes NH_3 dargestellten sogen. Sulfatammon, richtig imidosulfonsaurem Ammonium, durch Fällen mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Zerlegen des Pb-Salzes mit H_2S in unreiner Form zuerst erhalten. Die reine $NH_2.SO_3H$ ist erst durch Raschig (l. c.) aus den K-Salzen der Imidosulfonsäure $NH(SO_3H)_2$ und Nitrilosulfonsäure $N(SO_3H)_3$ durch Kochen mit H_2O nach: $NH(SO_3K)_2 + H_2O = NH_2(SO_3K) + HO.SO_3K$ und $N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2(SO_3K) + 2HO.SO_3K$, Fällen der gebildeten H_2SO_4 mit $CaCO_3$, Eindampfen des Filtr. und fraktionirte Kryst. erhalten worden; aus der dickflüssigen Mutterlauge des zuerst kryst. K_2SO_4 scheiden sich grosse, schön ausgebildete, von Fock gemessene Kryst. von $NH_2.SO_3K$ aus. Das Ba-Salz ist schon von Berglund (B. 9. 1896) aus Salzen der $NH(SO_3H)_2$ durch Kochen mit H_2O bis zum Auftreten von saurer Reaktion, Uebersättigen mit $Ba(OH)_2$, Erhitzen bis zum Vertreiben des sich entwickelnden NH_3, Filtriren und starkes Eindampfen in langen, seideglänzenden Nadeln erhalten worden. Das Ag- und Ba-Salz eignen sich zur Darstellung der freien Säure, die gut kryst., sehr beständig, in H_2O schwerer lösl. als das K-Salz ist, durch Kochen mit H_2O so gut wie nicht, durch Säuren sehr langsam, durch Alkalien leichter zersetzlich ist. Von H_2SO_4 unterscheidet sich $NH_2.SO_3H$ durch die Nichtfällbarkeit mit Ba-Salzen; beim Kochen mit HCl und $BaCl_2$ tritt Zerlegung nach: $NH_2.SO_3H + H_2O = SO_2(OH)(ONH_4)$ und Fällung von $BaSO_4$ ein; beim Kochen mit H_2O erfahren die Salze die gleiche Zersetzung; durch Erhitzen auf 160 bis 170° geben sie Imidosulfonate und NH_3 nach: $2NH_2.SO_3K = NH(SO_3K)_2 + NH_3$.

Das Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ ist nicht mit Sicherheit bekannt; eine von Regnault (A. ch. 69. 170) aus SO_2Cl_2 und NH_3 erhaltene weisse Salzmasse könnte es gewesen sein; wurde jedoch nicht rein dargestellt; mit HCl erh. wässerige Lsg. der Verbindung enthält H_2SO_4, während diese selbst von $BaCl_2$ nicht gefällt wird.

Imidosulfonsäure.

Als NH_4-Salz Rose's Sulfatammon, Dumas' und Jacquelain's Parasulfatammon, Sulfamid, pyrosulfaminsaures, sulfaminsaures Ammon, Woronin's saures sulfaminsaures Ammon, Claus' disulfammonsaures Ammon, Frémy's sulfamidinsaures Ammon.

$NH.(SO_3H)_2$.

Bildung. Beim Zusammenkommen von trockenem, dampfförmigem SO_3 mit überschüssigem NH_3, Schmelzen des hierbei entstehenden schneeartigen Körpers und Einleiten von NH_3-Gas, bis Erstarrung

eintritt (H. Rose l. c., Jacquelain, A. ch. [3] 8. 293; Woronin, Z. 3. 273); Vereinigung erfolgt nach: $3NH_3 + 2SO_3 = NH(SO_3NH_4)_2$. Entsteht aus $SO_2(OH)Cl$ mit NH_3 nach: $2SO_2(OH)Cl + 5NH_3 = 2NH_4Cl + NH(SO_3NH_4)_2$ (Berglund, B. 9. 252); ist identisch mit dem von Claus (A. 152. 335; 158. 53, 194) dargestellten disulfammonsauren Ammonium, dem jedoch nach Raschig (l. c.) nicht die Formel $NH_3(SO_3NH_4)_2$, sondern eine um H_2 ärmere zukommt, sowie mit der Sulfamidinsäure Frémy's (A. ch. [3] 15. 408). Als K-Salz aus Nitrilosulfonsäure durch Kochen mit H_2O nach: $N(SO_3K)_3 + H_2O = NH(SO_3K)_2 + KHSO_4$ (Claus); reichlicher durch längeres Stehen von mit sehr wenig verd. H_2SO_4 durchfeuchtetem $N(SO_3K)_3$, Waschen desselben mit kaltem H_2O und Umkryst. aus schwach NH_3-haltigem H_2O (Frémy). Aus dem Pb-Salz mit H_2S abgeschiedene freie Säure ist sehr unbeständig (Berglund l. c.); gibt zwei Reihen von Salzen: $NH(SO_3R)_2$ neutrale und $NR(SO_3R)_2$ basische Salze (Berglund). Die Neutralsalze sind sehr llösl. in H_2O (Berglund); K-Salz kryst. in langen Nadeln, mitunter auch messbaren Kryst. (Raschig); NH_4-Salz gibt wasserhelle, tetragonale Kryst., gemessen von G. Rose (P. A. 47. 476) (H. Rose; Jacquelain); es gibt mit KOH gekocht nur zwei Drittel des gesammten N als NH_3, mit Natronkalk erh. den ganzen N ab (Berglund); aus den Neutralsalzen wird mit $BaCl_2$ die Hälfte des S als $BaSO_4$ gefällt, indem sich durch Aufnahme von H_2O $NH_2.SO_3R$ und $RHSO_4$ bilden (Raschig). Die basischen Salze sind viel beständiger, weniger lösl. in H_2O als die neutralen (Berglund); $NK(SO_3K)_2$ wurde in schönen, grossen, von Fock gemessenen Kryst. erhalten; geht durch CO_2 in neutrales Salz über (Raschig); das von Rose und Woronin erhaltene Salz $2NH_3.SO_3$ ist das basische $N(NH_4)(SO_3NH_4)_2$ (Berglund). Durch $CuSO_4$, $AgNO_3$, $MnSO_4$ wird die NH_4-Salzlsg. nicht gefällt, durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als weisse Flocken, die mit H_2S die freie Säure geben (Jacquelain). Ueber die von H. Rose erhaltenen, angeblich verschiedenen Produkte, die jedoch nur unreines NH_4-Salz waren, vergl. im Originale.

Nitrilosulfonsäure.

Sulfammonsäure (Frémy). Tetrasulfammonsäure und Trisulfammonsäure (Claus).

$N(SO_3H)_3$.

Bildung. Das K-Salz dieser Säure wurde von Frémy (A. ch. [3] 15. 408) und ebenso von Claus (A. 152. 351) bei der Einwirkung von K_2SO_3 auf $NaNO_2$, jedoch nicht rein erhalten und deshalb auch die Konstitution der Verbindung unrichtig dargestellt. Frémy nannte die Verbindung sulfammonsaures Kalium, Claus trisulfammonsaures Kalium und gab ihm die Formel $NH_2(SO_3K)_3$. Die von Claus als Tetrasulfammonsäure bezeichnete Verbindung, die $NH(SO_3H)_4$ sein sollte, existirt überhaupt nach Raschig (A. 241. 205) nicht, sondern ist ein Gemenge von $N(SO_3H)_3$, Hydroxylamindisulfonsäure $N(OH)(SO_3H)_2$ und Dihydroxylaminsulfonsäure $N(OH)_2(SO_3H)$. Das Frémy'sche und Claus'sche Salz erkannte Berglund (B. 9. 252, 1896) als nitrilosulfonsaures Salz.

Es entsteht leicht beim längeren Stehen eines Gemenges von 4 Thln. K_2SO_3 und 1 Thl. KNO_2 in wässeriger Lsg., bis die Menge des ausgeschiedenen Krystallbreies recht beträchtlich geworden ist (Claus l. c.). Es kann aus alkalischer Flüss. umkryst. werden, und schiesst immer in langen dünnen Nadeln von Seidenglanz an; mitunter entstehen messbare rhombische Kryst. Durch siedendes H_2O tritt Zersetzung ein nach: $N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2(SO_3K) + K_2SO_4 + KHSO_4$; nur zwei Drittel des vorhandenen S werden durch $BaCl_2$ als $BaSO_4$ gefällt, da $NH_2(SO_3K)$ dadurch nicht fällbar ist (Raschig).

Hydroxylaminsulfonsäure.

Sulfazidinsäure (Frémy). Sulfhydroxylaminsäure (Claus).

$NH(OH)(SO_3H)$.

Bildung. Das K-Salz wurde gleichfalls zuerst von Frémy (l. c.) durch Kochen von sulfazotinsaurem Kalium mit H_2O oder durch Zersetzung desselben mit Säuren erhalten und sulfazidinsaures Kalium genannt; es entsteht nach: $N(OH)(SO_3K)_2 + H_2O = NH(OH)(SO_3K) + KHSO_4$. Claus (A. 158. 85) ermittelte die richtige Formel, aber erst Raschig (l. c.) erkannte die Beziehungen zwischen diesen Verbindungen und dem Hydroxylamin, die analog denen der früher beschriebenen Sulfonsäuren zu NH_3 sind; nämlich:

$N(OH)(SO_3H)_2$	Sulfazotinsäure	$NH(SO_3H)_2$	Imidosulfonsäure
$NH(OH)(SO_3H)$	Sulfazidinsäure	$NH_2(SO_3H)$	Amidosulfonsäure
$NH_2(OH)$	Hydroxylamin	NH_3	Ammoniak.

Das K-Salz $NH(OH)(SO_3K)$ ist sehr beständig; die freie Säure, mindestens viel beständiger als die anderen Schwefelstickstoffsäuren, kann aus dem Ba-, auch dem K-Salz abgeschieden, aber nicht kryst. erhalten, auch längere Zeit in wässeriger Lsg. ohne Zersetzung gekocht werden; durch Kochen mit KOH zerfällt sie, analog wie $NH_2.OH$ selbst, nach: $3NH(OH)(SO_3K) + 3KOH = N_2 + NH_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ oder $4NH(OH)(SO_3K) + 4KOH = N_2O + 2NH_3 + 4K_2SO_4 + 3H_2O$. Mit Säuren, langsamer mit H_2O zerfällt sie in ganz glatter Reaktion unter Bildung von Hydroxylamin nach: $2NH(OH)SO_3H + 2H_2O = H_2SO_4 + (NH_3O)_2.H_2SO_4$. Die Angaben Raschig's wurden von Divers und Haga (Ch. N. 56. 21) bestätigt.

Nitrosohydroxylaminsulfonsäure.

Stickoxydschwefelige Säure. Dinitrososchwefelsäure. Nitroschwefelsäure (Pelouze). Stickschwefelsäure. Schwefligsaures Stickoxyd.

$N(NO)(OH)(SO_3H)$.

Bildung. Von Davy (Elemente 1. 249) beim Einleiten von NO in eine NaOH-haltige Lsg. von Na_2SO_3 nach: $Na_2SO_3 + 2NO =$

$Na_2SN_2O_5$ erhalten; überschüssiges Alkali begünstigt die Bildung, bei der auf 1 Vol. SO_2 2 Vol. NO absorbirt werden. Die Konstitution der Verbindung wurde erst von Raschig (A. **241**. 230) klargestellt, nachdem schon von Pelouze die empirische Zusammensetzung richtig bestimmt war. Die Alkalisalze sind farblos, krystallin.; das NH_4-Salz zerfällt bei gewöhnlicher T. allmählich in N_2O und $(NH_4)_2SO_4$, das K-Salz bei 130° in NO und K_2SO_3; durch alle Säuren, auch CO_2 werden N_2O und Sulfat gebildet. Die Lsg. der Salze entfärbt nicht Mn_2O_3-Salz oder Indigo, gibt mit $BaCl_2$ einen weissen Niederschlag, der sich in HCl löst; die Lsg. enthält vorübergehend die freie Säure, bald tritt jedoch Fällung von $BaSO_4$ und Entwickelung von N_2O ein; beim Umkryst. des Salzes aus etwas KOH-haltiger Lsg. entwickelt sich gleichfalls N_2O und es kryst. $N(OH)(SO_3K)_2$; mit Alkalien tritt Zerfall ein nach: $N(NO)(OK)(SO_3K) + H_2O = N(OH)_2(SO_3K) + NOK$, resp. aus $NOK + H_2O = N_2O + KOH$ oder nach: $2N(NO)(OK)(SO_3K) + KOH = N(OH)(SO_3K)_2 + NO_2K + H_2O$, somit unter Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure oder Hydroxylamindisulfonsäure (Raschig). Die früher der Verbindung zugeschriebene Konstitution $\begin{array}{l}N-O\\ \| \\ N-O\end{array}\!\!>\overset{VI}{S}O(OH)_2$ ist somit nicht richtig.

Hydroxylamindisulfonsäure.

Sulfazotinsäure (Frémy). Disulfhydroxyazosäure (Claus).

$N(OH)(SO_3H)_2$.

Bildung. Von Frémy (l. c.) und Claus (A. **158**. 75) beim Einleiten eines raschen Stromes von SO_2 in eine stark alkalische Lsg. von KNO_2 erhalten; Claus empfiehlt 200 KOH in 200 ccm H_2O gelöst und mit N_2O_3 ges. mit einer Lsg. von 200 KOH in 100 ccm H_2O zu mischen; während des Einleitens des SO_2 wird nicht gekühlt; sobald $Al_2(OH)_6$, aus dem KOH stammend, sich abgeschieden hat, wird filtr.; der sich bald ausscheidende Krystallbrei wird mit der Pumpe von der Mutterlauge befreit; die Kryst., mit kaltem H_2O geschüttelt, lassen einen Rückstand von $N(SO_3K)_3$, aus der Lsg. kryst. in 2 bis 3 Stunden $N(OH)(SO_3K)_2$ in grossen, schönen Individuen, die, mit H_2O abgespült, rein sind. Entsteht auch neben $N(SO_3K)_3$ durch Vermischen von wenigstens 4 Mol. K_2SO_3 mit 1 Mol. KNO_2 in nicht zu verd. Lsg.; nach Raschig (l. c.) am bequemsten durch Zusatz der äquivalenten Menge von KCl zu $N(OH)(SO_3Na)_2$, das aus $NaNO_2 + 2NaHSO_3$ erhalten worden ist; während der Bereitung des Na-Salzes ist mit Eis zu kühlen, und vor Zusatz des KCl muss noch solches vorhanden sein; es wird aus heissem, etwas KOH oder NH_3 enthaltendem H_2O umkryst. Die Kryst. sind oft bis 6 mm lang, durchsichtig, glänzend; fein zerrieben färben sie sich mit PbO_2 prachtvoll violett; durch Kochen mit H_2O geht es in $KHSO_4$ und $NH(OH)(SO_3K)$ über; ist auch sonst sehr zersetzlich.

Dihydroxylaminsulfonsäure.

Sulfazinige Säure (Frémy).

$N(OH)_2(SO_3H)$.

Bildung. Das basische Salz $N(OH)(OK)(SO_3K)$ wurde von Frémy als erstes Produkt der Einwirkung von SO_2 auf stark alkalische KNO_2-Lsg.; gelegentlich von Raschig (l. c.) auch in grösserer Menge nach der von Claus für die Darstellung von $N(OH)(SO_3H)_2$ gegebenen Vorschrift erhalten. Nachdem zuerst $N(SO_3K)_3$, sodann $NK(SO_3K)_2$ auskryst. waren, bildete sich eine weisse, warzenförmig erhöhte Kruste, die ausserordentlich llösl., durch Umkryst. nicht zu reinigen war. Die Analyse gab deshalb nur Näherungswerthe. Das Salz zersetzt sich in höherer T. unter stürmischer Entwickelung rother Dämpfe; die alkalisch reagirende Lsg. gibt mit $BaCl_2$ einen in Säuren llösl. Niederschlag, entwickelt mit H_2SO_4 N_2O. Wahrscheinlich bildet sich dabei zuerst $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}{>}N.SO_3H$ oder unter gleichzeitiger Abspaltung von H_2O $ON.SO_3H$, weiterhin durch Einwirkung von H_2O darauf $ONH + HO.SO_3H$; wenigstens spricht das Auftreten von N_2O unter den Zersetzungsprodukten für diese Auffassung. Ein Salz $N(OK)_2.(SO_3K)$ konnte nicht erhalten werden, vielmehr entstand K_2SO_3. Das dieser Sulfonsäure zu Grunde liegende Dihydroxylamin wurde bis jetzt nicht dargestellt.

Sulfazinsäure.

Vielleicht: $O{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(OH)(SO_3H)}{N(OH)(SO_3H)}$.

Bildung. Das von Frémy (l. c.) beschriebene sulfazinsaure Kalium, das sich von einer Säure $S_4N_2H_6O_{14}$ ableiten soll, ist nach Raschig (l. c.) wahrscheinlich das K-Salz der aus 2 Mol. $N(OH)_2(SO_3H)$ durch H_2O-Abspaltung entstehenden komplizirteren Verbindung. Nach Frémy entsteht das K-Salz beim Einleiten von SO_2 in konz. alkalische Lsg. von KNO_2 bis zum breiigen Erstarren. Weder Claus (l. c.), noch Raschig konnten das Salz auf diesem Wege rein darstellen, sondern es enthielt stets $N(SO_3K)_3$. Aus Lsgn. von KNO_2 und $HKSO_3$ entsteht ein einheitlicher Körper, der, durch Absaugen der Mutterlauge auf Thonplatten gereinigt, bei der Analyse auf die oben angeführte Formel stimmende Zahlen gab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz explosionsartig unter Entwickelung rother Dämpfe.

Metasulfazinsaures Kalium und metasulfazotinsaures Kalium Frémy's scheinen nur unreines sulfazinsaures Salz gewesen zu sein. Reines sulfazinsaures Salz in H_2O gelöst und sofort mit H_2SO_4 zersetzt entwickelt N_2O; Lsgn., die einige Stunden gestanden haben, entwickeln NO, da nach

$$\underbrace{(KHN_2O_3)(SO_3K)_2}_{\text{Sulfazinsäure}} = \underbrace{N(OH)(SO_3K)_2}_{\text{Hydroxylaminsulfonsäure}} + KNO_2$$

Nitrit entsteht, das bei seiner Zersetzung NO liefert. Die von Frémy angegebene Spaltung von sulfazinsaurem Kalium in sulfazotinsaures Kalium $N(OH)(SO_3K)_2$ und sulfazinigsaures Kalium $N(OH)_2(SO_3K)$ konnte von Raschig nicht bestätigt werden.

Sulfazotinsäure.

$H_6N_2S_4O_{14}$.

Bildung. Von Frémy (l. c.) wurde eine auch durch Einleiten von SO_2 in alkalische KNO_2-Lsg. erhaltene Verbindung $K_5HN_2S_4O_{14}$ als basisches Salz dieser Säure beschrieben. Nach Claus (A. 158. 194) saugt man von dem zuerst entstehenden Krystallbrei die Mutterlauge ab und erhält die Lsg. der Kryst. in der zwei- und dreifachen Menge H_2O durch einige Minuten im wallenden Sieden, filtr. sodann und lässt die Lsg. erkalten. Hierbei tritt schon reichliche Ausscheidung meist schöner, regelmässig ausgebildeter, rhombischer Tafeln ein, die sich beim Wachsen zu treppenähnlichen Aggregaten an einander lagern und allmählich eine fest zusammenhängende Kruste über den ganzen Boden des Gefässes bilden. Von dieser giesst man die Mutterlauge möglichst bald, am besten noch ehe die Flüss. vollkommen erkaltet ist, ab; aus der Mutterlauge erhält man unter Umständen noch weitere Mengen reiner Kryst., in der Regel aber ein Gemenge von $N(OH)(SO_3K)_2$ und sulfazotinsaurem Kalium.

Das K-Salz ist H_2O-frei, zersetzt sich erst über 120° und gibt als Spaltungsprodukte NO, SO_2, $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4; konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte NO (Frémy; Claus). Raschig (A. **241**. 212) fand im allgemeinen die Angaben von Frémy und Claus bestätigt; die richtige empirische Zusammensetzung ist jedoch $K_5HN_2S_4O_{14} + H_2O$; den von Claus gewählten Namen sulfazotinsaures Kalium behält Raschig vorläufig bei und nennt basisch sulfazotinsaures Kalium das Salz $K_6N_2S_4O_{14} + H_2O$, das aus dem andern durch Zufügen eines grossen Ueberschusses sehr konz. Kalilauge und etwas Alk. als weisses, krystallinisches Pulver entsteht. Das basische Salz Raschig's ist in kaltem H_2O mit stark alkalischer Reaktion lösl.; aus der Lsg. kryst. jedoch nicht basisches, sondern neutrales Salz $KH_5N_2S_4O_{14} + H_2O$; beim Erhitzen zersetzt sich das basische Salz explosionsartig. Wie alle Sulfonsäuren des $NH_2.OH$ gibt auch $K_5HN_2S_4O_{14}$ mit Natronkalk ein Drittel des N als NH_3 ab; mit HCl im Rohre erh. gibt es quantitativ $NH_2.OH$, gefunden 10,93%, berechnet 11,10%; beim Kochen der schwach angesäuerten Lsg. tritt Zerfall nach: $K_5HN_2S_4O_{14} + 2H_2O = 2NH(OH)(SO_3K) + K_2SO_4 + KHSO_4$ ein, und dem entsprechend wird die Hälfte des gesammten S durch $BaCl_2$ gefällt; mit CO_2 zersetzt es sich nach: $K_5HN_2S_4O_{14} + H_2O + CO_2 = 2N(OH)(SO_3K)_2 + KHCO_3$; durch Kochen mit dem Doppelten der berechneten Menge KOH in konz. Lsg. kann aus $N(OH)(SO_3K)_2$ Rückbildung von $K_5HN_2S_4O_{14}$ erzielt werden, was mit den Angaben Frémy's übereinstimmt, mit denen von Claus dagegen nicht; von K_2SO_3 wird es nicht verändert. Raschig vermuthet, dass die Sulfazotinsäure ein Anhydrid einer Dihydroxylimidosulfonsäure, somit

$$(SO_3H)_2\overset{v}{N}H<{}^{O}_{O}>\overset{v}{N}H(SO_3H)_2$$

ist; durch Ersatz von 5H durch K entsteht das neutrale, von 6H durch K das basische Salz.

Oxysulfazotinsäure.

Sulfazilinsäure (Frémy).

$H_4N_2S_4O_{14}$.

Bildung. Bei vorsichtiger Oxydation von $K_5HN_2S_4O_{14}$ mit PbO_2 oder Ag_2O unter violettblauer Färbung der Lsg.; T. darf 40° nicht überschreiten; die blaue Lsg. wird nach 1 bis 2 Stunden farblos und scheidet reichlich gelbe Nadeln ab, die rasch abfiltr. und zwischen Papier abgepresst werden; Bildung erfolgt nach: $K_5HN_2S_4O_{14} + O = KOH + K_4N_2S_4O_{14}$. K-Salz ist H_2O-frei, sehr unbeständig; in H_2O lösl. mit blauer Farbe, die beim Kochen oder Ansäuern verschwindet; bei 115 bis 120° erfolgt Zersetzung unter schwacher Verpuffung; entwickelt mit Natronkalk ein Sechstel des gesammten N (Claus, A. **158**. 205). Entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation von $N(OH)(SO_3K)_2$ (Raschig). Wegen der Blaufärbung der Lsg. vermuthet Raschig darin eine Gruppe $=N<{}^{O}_{O}>N=$ und sieht die Säure als Tetrasulfonsäure derselben an.

Trisulfoxyazosäure.

Metasulfazilinsäure (Frémy).

$NO(SO_3H)_3$, vielleicht das Doppelte davon.

Bildung. Durch Kochen von $H_4N_2S_4O_{14}$ in Form des K-Salzes mit H_2O (Frémy; Claus, A. **158**. 210) nach: $2K_4N_2S_4O_{14} + H_2O = 2K_3NS_3O_{10} + 2KHSO_4$; auch durch Oxydation von Sulfazotinsäure mit PbO_2 oder Ag_2O nach: $K_5HN_2S_4O_{14} + O = K_4N_2S_4O_{14} + KOH$ unter vorübergehender Bildung von Oxysulfazotinsäure (Raschig). Das K-Salz ist in kochendem H_2O llösl.; Lsg. kann auch ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden; aus heisser Lsg. kryst. es in glänzenden, durchsichtigen, monoklinen Tafeln; entwickelt mit Alkalien, Natronkalk ein Drittel des gesammten N als NH_3 nach: $3K_3NS_3O_{10} + 9KOH = 9K_2SO_4 + NH_3 + N_2 + 3H_2O$; in schwach saurer Lsg. spaltet es zwei Sulfonsäuregruppen ab, zeigt noch bis zu einem gewissen Grade manche Eigenschaften des $NH_2.OH$, reduzirt $KMnO_4$ (Raschig).

Claus betrachtet die Säure als ein Derivat des nicht bekannten Oxyammoniak ONH_3 und schreibt $ON(SO_3H)_3$; Raschig hält wegen der nahen Beziehungen zu Sulfazotinsäure die Formel $(SO_3H)_3\overset{v}{N}<{}^{O}_{O}>\overset{v}{N}(SO_3H)_3$ für wahrscheinlicher.

Nitrosulfonsäure.

Salpetrige Schwefelsäure. Bleikammerkrystalle.

$NO_2.SO_2.OH$; MG. 126,79.

Geschichtliches. Von Clement und Desormes (A. ch. **59**. 329) beim H_2SO_4-Prozesse im Grossen beobachtet und darum Bleikammerkrystalle genannt; von Davy zuerst rein dargestellt; die empirische Formel ist von Weber (J. pr. **85**. 423; **100**. 37), die Konstitution erst neuerer Zeit, besonders durch Michaelis und Schumann (B. **7**. 1075), sicher ermittelt worden.

Bildung. Aus SO_2 und konz., am besten rauchender HNO_3; bei Abwesenheit von H_2O wirkt SO_2 weder auf NO, noch auf N_2O_4 (Davy); flüss. SO_2 mit N_2O_4 gemischt gibt auf Zusatz von einigen Tropfen H_2O unter stürmischer Entwickelung von NO die Verbindung (Gaultier de Claubry, A. ch. **45**. 284); aus trockenem SO_2 und gasförmigem N_2O_4 bei Gegenwart von H_2SO_4 (Weber, J. pr. **85**. 423); aus flüss. SO_2 und HNO_3 (Sestini, Bl. [2] **10**. 226); aus feuchtem SO_2 und flüss. N_2O_4 (Gaultier). Aus H_2SO_4 mit NO (Bussy); nach Winkler (Z. **1869**. 715) wird dabei so viel O aufgenommen, dass N_2O_3 entsteht; mit N_2O_3 (Weltzien, A. **115**. 213; Girard und Pabst, Bl. [2] **30**. 531) nach: $HO.SO_3H + N_2O_3 = NO_2.SO_3H + NO.OH$; mit N_2O_4 (Gay-Lussac, A. ch. **1**. 394; A. Rose, P. A. **50**. 161; Müller, A. **122**. 1; Weber, P. A. **123**. 341; **127**. 543; **130**. 277) nach $N_2O_4 + HO.SO_3H = NO_2.SO_3H + NO_2.OH$; mit NOCl nach $NOCl + HO.SO_3H = ONO.SO_3H + HCl$. Aus SO_3 mit HNO_3 (Döbereiner, Schw. **8**. 239; Gaultier; Kuhlmann, A. ch. [3] **1**. 116). Beim Verbrennen von 1 Thl. S mit 2,5 bis 3 Thln. Salpeter in feuchter Luft (Reinsch, Jahrb. pr. Pharm. **23**. 147); im H_2SO_4-Prozesse bei ungenügenden Mengen von H_2O in den Bleikammern.

Zur Darstellung leitet man SO_2 in gut gekühlte, rauchende HNO_3 bis zur Ausscheidung eines Breies von Kryst., den man auf Ziegelsteinen über H_2SO_4 trocknet (Weber); man fügt zu H_2SO_4 überschüssige N_2O_4 zu, wäscht die kryst. Masse mit N_2O_4 und trocknet im Luftstrom bei 20 bis 30° oder im Vakuum (Gaultier; Müller).

Eigenschaften. Vierseitige Säulen (Gay-Lussac), rhombische Säulen (Müller); gewöhnlich federartige, auch blätterige, körnig-krystallinische Massen; farblos, durchsichtig bis durchscheinend; S. 73°; gibt beim Schmelzen rothe Dämpfe (Weltzien); zerfällt dabei in $S_2O_5(NO_2)_2 + H_2O$; geschmolzen kann es auf 10° abgekühlt werden, beim Schütteln erfolgt unter Wärmeabgabe Erstarren (Provostaye, A. ch. **73**. 362). Beim Lösen in H_2O tritt unter Wärmeentwickelung Zerfall in NO und H_2SO_4 ein; beim Kochen entwickelt die Lsg. noch viel NO (Frémy); die kalte Lsg. enthält HNO_2 und HNO_3 (Gaultier), keine HNO_3 (A. Rose; Thomson). In konz. H_2SO_4 unverändert lösl.; die Lsg. kann auch dest. werden (Weber); beim Durchleiten von

trockenem SO_2 tritt nur theilweise Zersetzung ein; auf Zusatz von H_2O werden rothe Dämpfe entwickelt (Weber); in der Wärme wird die Verbindung von SO_2 unter Entwickelung von N_2O zersetzt (Frémy, C. r. **70.** 61); in verd. H_2SO_4 schwerer lösl. als in konz. (Müller); H_2SO_4 vom SG. 1,6 löst schwierig, vom SG. 1,55 bis 1,70 löst in der Kälte ohne Gasentwickelung (Dana). Mit PCl_5 entsteht nach Michaelis und Schumann (l. c.) nach: $NO_2.SO_2H + PCl_5 = Cl.SO_3H + NOCl + POCl_3$ Sulfurylhydroxychlorid, was für die Konstitution beweisend ist. Mit NaCl, NaBr entstehen NOCl und NOBr, was als ein Beweis für das Vorhandensein einer —ONO-Gruppe, nicht —NO_2-Gruppe, angesehen wird (Girard und Pabst), und demzufolge wäre die Verbindung als Nitrosylschwefelsäure, NO an Stelle von H, zu betrachten.

Nitrosulfonsäureanhydrid.

Schwefelsaures Stickoxyd (Rose). Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid.

$$S_2O_5(NO_2)_2.$$

Bildung. Aus NO und SO_3 (H. Rose, P. A. **47.** 605; Kuhlmann, A. ch. [3] **1.** 116); die Bildung erfolgt nach: $2NO + 3SO_3 = N_2O_3.2SO_3 + SO_2$ (Brüning, A. **98.** 377); aus N_2O_4 und flüss. SO_2 unter Druck nach: $2N_2O_4 + 2SO_2 = S_2O_5(NO_2)_2 + N_2O_3$ (Provostaye, A. ch. **73.** 362), während unter gewöhnlichem Druck weder die Gase, noch die flüss. Verbindungen auf einander wirken; aus N_2O_4 und SO_2 beim Leiten durch ein rothglühendes Rohr, auch beim Erhitzen von Oxynitrosulfonsäureanhydrid (Weber, A. **123.** 339). Beim Durchschlagen des Induktionsfunkens durch ein Gemenge von trockenem N, O und SO_2 oder SO_3 (Morren, A. ch. [4] **4.** 293), durch ein solches von S-Dampf und N_2O oder NO (Chevrier).

Zur Darstellung eignet sich am besten das Verfahren von Rose; nachdem getrocknetes NO von SO_3 thunlichst absorbirt worden ist, wird allmählich bis zum Sieden erh. (Brüning).

Eigenschaften. Harte, weisse, kryst. Masse; gerade, quadratische Säulen vom SG. 2,14 (Provostaye); S. 217° (Brüning); fängt bei 217° zu schmelzen an und ist bei 230° flüss. (Provostaye); bei 230° gelb, nahe dem Sied. gelbroth; siedet fast wie Hg, unzersetzt destillirbar (Provostaye). In H_2O unter Entwickelung von NO, Bildung von HNO_3 und H_2SO_4 lösl. (Brüning; Weber); lösl. in kalter H_2SO_4 (Rose), nur in warmer (Provostaye); aus der Lsg. kryst. $NO_2.SO_3H$. Trockenes BaO wirkt bei gewöhnlicher T. nicht ein, beim Erwärmen kommt es ins Glühen und geht in $BaSO_4$ über, während rothe Dämpfe entweichen; mit NH_3 zersetzt sich die Verbindung nach: $S_2O_5(NO_2)_2 + 4NH_3 = 2(NH_4)HSO_4 + 4N + H_2O$ (Provostaye).

Konstitution. Rose hielt es der Bildung zufolge für NO, SO_3; die richtige empirische Formel ermittelte Provostaye; jetzt betrachtet man es als $\begin{matrix} SO_2{—NO_2} \\ \;\;{=O} \\ SO_2{—NO_2} \end{matrix}$.



Nitrosulfonsäurechlorid.

Chlorsalpetrige Schwefelsäure.

$NO_2.SO_2.Cl$.

Bildung. Durch Einwirkung von NOCl auf SO_3, wobei anfangs durch Kühlen die heftige Reaktion zu mässigen ist; später wird zum Schmelzen erw. und so lange NOCl zugeleitet, als dieses noch aufgenommen wird (Weber, A. **123**. 333).

Eigenschaften. Weisse, blättrige, der Stearinsäure ähnliche kryst. Masse; schmilzt beim Erwärmen unter theilweisem Zerfall in seine Bestandtheile, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen; wird an der Luft feucht, zerfällt mit H_2O in H_2SO_4, HCl und HNO_2, resp. deren Zersetzungsprodukte; in rauchender H_2SO_4 ohne Zersetzung lösl., in H_2SO_4 lösl. unter Bildung von $HO.SO_2.Cl$ (Weber).

Salpetersaure Schwefelsäure.

$N_2O_5.4SO_3.3H_2O$.

Bildung. Beim langsamen Einleiten von SO_3-Dampf in stark gekühlte HNO_3, bis die Flüss. erstarrt. Durch Lösen in mässig erw., etwas verd. HNO_3, Kryst. und Reinigen der Kryst. auf Ziegelsteinen über H_2SO_4 werden farblose, glänzende, sehr zerfliessliche Kryst. erhalten, welche beim Erhitzen braune Dämpfe und ein Sublimat von $NO_2.SO_3H$ geben; lösl. in H_2O unter Zerfall in HNO_3 und H_2SO_4 (Weber, P. A. **142**. 602).

Konstitution nicht feststehend; vielleicht $\begin{matrix} SO_2{-}ONO_2 \\ \quad{-}O \\ SO_2{-}OH \end{matrix}$.

Untersalpetersaure Schwefelsäure.

$N_2O_4.2SO_3$.

Bildung. Durch Einwirkung von NO_2-Dampf auf SO_3 unter Erwärmung, die durch Abkühlen gemässigt werden muss; bei vollständiger Sättigung des SO_3 entsteht eine weisse, schmelzbare, kryst. Masse, die in höherer T. in O und $S_2O_5(NO_2)_2$ zerfällt (Weber, P. A. **123**. 339).

Konstitution nicht feststehend; vielleicht $\begin{matrix} SO_2{-}ONO_2 \\ \quad{-}O \\ SO_2{-}NO_2 \end{matrix}$.

von Sommaruga.

Phosphor.

P; AG. 30,96; MG. entsprechend P_4 in niedrigen Tn.; unter P_4 in Weissglut. W. 3 und 5.

Geschichtliches. Die Entdeckung des P wird gewöhnlich Brand in Hamburg zugeschrieben, der ihn 1674 zufällig beim starken Erhitzen von eingedampftem Harn erhielt. Kunckel in Wittenberg, der von der Darstellung aus Harn Kenntniss erhalten hatte, von Brand aber über das Verfahren selbst nichts Näheres erfahren konnte, will ihn selbständig entdeckt haben, was von seinem Freunde Kirchmaier in einer Dissertation Noctiluca constans 1676, wie von Kunckel selbst in seiner Schrift De phosphoro mirabili 1678 veröffentlicht wurde. Anfangs des 18. Jahrh. wurde P von Hankwitz in London fabrikmässig dargestellt, war aber noch immer eine kostbare Substanz. Erst nach Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen, die von Gahn 1769 oder von Scheele 1771 gemacht wurde, sind in der Darstellung des P wesentliche Verbesserungen erfolgt. Im 18. Jahrh. wurde P von anderen phosphorescirenden Körpern durch die Bezeichnungen Brand-scher, Kunckel'scher, Krafft'scher, Boyle'scher, auch englischer, zumeist Harnphosphor unterschieden; nach Aufstellung der antiphlogistischen Nomenklatur, durch welche alle anderen als Phosphore bezeichneten Körper andere Namen erhielten, blieb der Name für den P allein in Gebrauch (Kopp, Gesch. Bd. 3. 329). Den rothen, amorphen P endeckte Schrötter 1845.

Vorkommen. Freier P findet sich wegen seiner Oxydirbarkeit nicht in der Natur; Phosphorsäure findet sich in der Form von Salzen. Das wichtigste derselben ist $Ca_3P_2O_8$, in Verbindung mit Ca(Cl.Fl) als Apatit $3Ca_3P_2O_8 + Ca(Cl,Fl)$; nicht reine Varietäten werden als Phosphorit, Osteolith, Staffelit bezeichnet, und enthalten, wie die chemisch hieher gehörigen Koprolithen, ausser den im Apatit vorkommenden Verbindungen Karbonate und Silikate von Ca und Mg, oft auch Thon. Andere Phosphate sind: $NH_4.MgPO_4 + 6H_2O$ Struvit; $3Pb_3P_2O_8 + Pb(Cl,Fl)$ Pyromorphit, Grün- und Braunbleierz; $Cu_3P_2O_8 + 3Cu(OH)_2$ Phosphorocalcit, sowie ähnliche basische Cu-Phosphate Libethenit, Ehlit; Xenotim ein Y-Phosphat; $2Al_2P_2O_8 + Al_2(OH)_6 + 9H_2O$ Wawellit; $Al_2P_2O_8 + (Mg,Fe)(OH)_2$ Lazulith; auch Kalait, Variscit,

Fischerit, Peganit, sämmtlich H_2O-haltige Aluminiumphosphate; Amblygonit ein Aluminium-, Lithium-, Natriumfluorophosphat; $Fe_3P_2O_8 + 8H_2O$ Vivianit; von praktischer Bedeutung sind neuester Zeit die basische Phosphate enthaltenden Fe_2O_3-Mineralien, wie Raseneisenstein, Limonit, Chamoisit geworden wegen der Gewinnung von P-Verbindungen aus den bei ihrer Verhüttung nach dem Thomas-Verfahren fallenden Schlacken. Kleine Mengen von Phosphaten finden sich in der Ackererde, aus der sie als lösl. saure Salze in die Pflanzen, besonders die Cerealien gelangen; die Tabakpflanzen nehmen gleichfalls reichlich Phosphate auf. Aus den Pflanzen gelangt $Ca_3P_2O_8$ in die Herbivoren und aus diesen in den Organismus der Carnivoren und des Menschen. Die Knochen der Wirbelthiere, gegenwärtig noch immer das wichtigste Material für die Gewinnung des P, auch die Zähne, bestehen der Hauptsache nach aus $Ca_3P_2O_8$; die aus der Nahrung nicht assimilirte H_3PO_4 geht in den Fäces als $Ca_3P_2O_8$, im Harn als $H_4MgP_2O_8$ aus dem Körper ab. Bei eintretender alkalischer Reaktion des Harns in Folge der Zersetzung des Harnstoffs und Bildung von NH_4-Salzen scheidet sich aus ihm NH_4MgPO_4 ab, das am häufigsten auftretende Harnsediment.

Darstellung. Dieselbe beruht auf der Reduktion der H_3PO_4 durch C in hoher T.; statt reiner H_3PO_4 benutzt man Ca-haltige Säure, richtig das saure Salz $CaH_4P_2O_8$, weil sich dieses vollständiger entwässern lässt und deshalb weniger H_3P, somit eine bessere Ausbeute an P gibt, als reine H_3PO_4 (Graham, Lehrb. 2. 172); Ca-freie H_3PO_4 verflüchtigt sich reichlicher als Ca-haltige (Javal, A. ch. **14.** 207). Bei der fabrikmässigen Darstellung zerfällt der ganze Prozess in folgende Operationen: 1. das Weissbrennen der Knochen in Schachtöfen zur vollständigen Zerstörung der in denselben enthaltenen organischen Substanzen; 2. Ueberführen des $Ca_3P_2O_8$ in saures Salz nach: $Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2CaSO_4$, indem die durch Stampfen oder Zerquetschen zerkleinerten, gebrannten Knochen in mit Pb ausgefütterten Holztrögen mit heissem H_2O angerührt und mit portionenweise zugefügter H_2SO_4 zersetzt werden; 3. Abziehen der durch vollständiges Absetzen des $CaSO_4$ geklärten Lsg. von $CaH_4P_2O_8$, Eindampfen derselben und Zumischen von gröblichem Holzkohlenpulver. Werden nach Fleck (Verbessertes Verfahren der Phosphorfabr. Leipzig **1855**) die Knochen nicht weiss gebrannt, sondern löst man durch HCl das $Ca_3P_2O_8$ und benutzt die zurückbleibende Knorpelsubstanz zur Leimfabrikation, so kann die salzsaure Lsg. oder der durch Krystallisation daraus gewonnene $CaH_4P_2O_8$ ebenso behandelt werden; 4. Austrocknen und starkes Erhitzen des Gemenges, das durch H_2O-Abgabe sich nach: $CaH_4P_2O_8 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$ in Metaphosphat verwandelt; 5. Reduktion eines Theiles des darin enthaltenen P nach: $3Ca(PO_3)_2 + 10C = P_4 + Ca_3P_2O_8 + 10CO$, wobei zwei Drittel als P gewonnen werden, ein Drittel als $Ca_3P_2O_8$, welch letzterer wieder in den Prozess (siehe 2) einbezogen wird; die Reduktion von P kann auch erfolgen nach: $2CaP_2O_6 + 5C = P_2 + Ca_2P_2O_7 + 5CO$, die Ausbeute somit unter zwei Drittel des vorhandenen P herabgehen, weshalb nach Wöhler (P. A. **17.** 179) der Masse zweckmässig Quarzsand zugemischt wird; die Reduktion verläuft dann nach: $2CaP_2O_6 + 2SiO_2 + 10C = P_4 + 2CaSiO_3 + 10CO$ und es kann somit der ganze P als solcher gewonnen werden.

Die Dest. wird in flaschenförmigen Retorten aus feuerfestem Thon in Galeerenöfen ausgeführt und die T. muss so hoch gesteigert werden als nur möglich; als Vorlagen zur Kondensation der P-Dämpfe dienen topfartige Gefässe aus Thon, gewöhnlich zu zweien verbunden, die zum Theil mit H_2O gefüllt sind, in welches kupferne mit den Retorten verbundene Röhren eintauchen; die nicht kondensirbaren Dämpfe, CO und PH_3 entweichen und verbrennen an der offenen Tubulatur der zweiten Vorlage; jede Dest. erfordert 36 bis 48 Stunden (über technische Details vergl. Bolley's Handb. der chem. Technologie; Fabrikation chem. Produkte aus thierischen Abfällen von Fleck, Braunschweig 1862).

Andere Methoden: Zersetzung eines Gemenges von $Ca_3P_2O_8$ und Kohle durch HCl in Glühhitze (Cari-Montrand, C. r. 38. 864), auch Dest. von natürlichem oder durch Fällen von $CaH_4P_2O_8$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ bereitetem $Pb_3P_2O_8$ mit Kohle (Fourcroy und Vauquelin; Berzelius) haben keine praktische Bedeutung erlangt. Da das gewöhnliche Verfahren der P-Gewinnung umständlich und die Ausbeute auch oft unbefriedigend ist, so hat es nicht an Bemühungen gefehlt, P direkt aus der Knochenasche oder anderen billigen Phosphaten darzustellen. Brisson (Polyt. Centralbl. **1870**. 406) schlug vor, die gebrannten Knochen mit Quarz und Sand zu mengen, zur Bildung eines leicht schmelzbaren Silikates Na_2CO_3 zuzusetzen, und die Reduktion zur Erzielung der nöthigen hohen T. in einem Schachtofen mit Gebläse auszuführen; selbstverständlich müsste der Gebläseluft durch die Kohle der ganze O entzogen werden, da sonst keine Reduktion eintreten kann; über Erfolge des Verfahrens ist nichts bekannt geworden. Versuche, P durch Sand und Kohle aus Thomasschlacke direkt zu gewinnen, haben nach Readman (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**. 473) keinen Erfolg gehabt, da nur Phosphoreisen gebildet wird; aus $Ca_3P_2O_8$ können ohne Flussmittel, allerdings nur bei sehr hoher T., direkt bis 72,2 % des darin enthaltenen P gewonnen werden. Neuester Zeit scheint die Darstellung im elektrischen Schmelzofen von Cowles (vergl. bei Al) bessere Erfolge zu geben. Aus $Ca_3P_2O_8$ auch $Al_2P_2O_8$ (Rodondophosphat) können mit einem Strom von 60 bis 70 Ampères und 250 Volts und mit einer Elektrode von 9 Kohlenstäben bis 86% P der Beschickung gewonnen werden; derselbe ist ungefähr so rein, wie auf gewöhnliche Art bereiteter P; der Prozess kann auch zu einem kontinuirlichen gemacht werden (Readman, Journ. Soc. Chem. Ind. **10**. 445).

Reinigung des rohen P. Der in den Vorlagen sich kondensirende P bildet gelbrothe, zum Theil durchscheinende, oft mit rothem amorphem P bedeckte Massen; in der zweiten Vorlage sammelt er sich als lockere, gelbrothe, auf H_2O schwimmende Masse an. Zur Reinigung wurde er früher unter H_2O geschmolzen und durch Leder gepresst; jetzt werden hierzu Platten von porösem Stein benutzt, und bleibt auf denselben ein Gemenge von Kohle und rothem P zurück, das bei einer folgenden Dest. mit verarbeitet wird; auch durch Dest. des unter H_2O geschmolzenen, mit Quarzsand gemischten und durch Abkühlen zum Erstarren gebrachten rohen P aus gusseisernen Retorten, oder durch Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (Wöhler, A. **45**. 249) wird P von den angegebenen Verunreinigungen befreit. As, herrührend von der Darstellung des $CaH_4P_2O_8$ mit As_4O_6-haltiger H_2SO_4, lässt sich durch

Dest. nicht entfernen, sondern geht mit über (Wittstock, P. A. 31. 126); durch Digestion mit HNO_3 vom SG. 1,1 kann die Hauptmenge von As binnen einer halben Stunde entfernt werden; nur durch wiederholte Digestion mit neuen Mengen HNO_3 wird ein As-freier P erhalten, doch werden dabei 5/6 des P oxydirt (Bärwald, Berl. Jahrb. 32. 2, 113); durch Schmelzen des P auf dem Wasserbade und Einwirkung von frischbereitetem NaBrO unter häufigem Umrühren werden As und der nicht glasige P schnell gelöst, glasiger P nur sehr langsam angegriffen (Denigès, Journ. Pharm. Chim. [5] 25. 237). Ueber Reinigung von P mit alkoholischem KOH oder mit CS_2 vergl. Böttger (Schw. 67. 141 und 68. 141).

Der gereinigte P wird geschmolzen und durch Aufsaugen in Glasröhren und Erstarrenlassen in Stangenform gebracht, und unter H_2O oder Gemischen von H_2O mit Alk. oder Glycerin, die nicht gefrieren, aufbewahrt. Die Ausbeute an gereinigtem P beträgt 8 bis 10% des Gewichtes der gebrannten (Payen), 4,4% der frischen (Fleck) Knochen; die Fabrik von Violet in Paris soll 5,7% erzielen; für $Ca_3P_2O_8$ berechnet 20%. Um P zu granuliren, wird er geschmolzen, mit Alk. von 36° B. (Casaseca, J. Pharm. 16. 202), mit Lsg. von Harnstoff (Böttger, Beiträge 1. 65; 2. 127), von Salzen, Zucker u. A. (Blondlot, J. Pharm. [4] 1. 73) bis zum Erstarren geschüttelt, das abgesetzte P-Pulver wird mit H_2O gewaschen; nach Schiff (A. 118. 88 und Suppl. 4. 37) wirken die hierbei verwendeten Lsgn. durch die chemische Natur der gelösten Substanzen, ihr SG., ihre Schleimigkeit oder durch Gasbildung; feine Vertheilung gelingt nur mit reinem, wasserhellem P.

P ist in mehreren allotropen Modifikationen, kryst. und amorph bekannt.

1. Gewöhnlicher, farbloser, octaëdrischer, nichtmetallischer P. Eigenschaften. Der durch Dest. gewonnene P gehört dieser Modifikation an; farblos; langsam erstarrt durchsichtig; rasch erstarrt trübe; fettglänzend, in der Kälte spröde und brüchig, bei gewöhnlicher T. weich, knetbar wie Wachs. Kryst. beim Erstarren grösserer Mengen von geschmolzenem P in erbsengrossen Octaëdern und Dodekaëdern (Trautwein, Buchner, Kastn. Arch. 10. 127; 504); aus CS_2 in Dodekaëdern (Mitscherlich, A. B. 1855. 409), aus flüchtigen Oelen in Octaëdern (Pelletier); durch Sublimation beim Einschliessen einer P-Stange in einer mit der Sprengel'schen Pumpe evakuirten, zugeschmolzenen Glasröhre während vier bis sechs Wochen; in gewöhnlicher T. und bei Abschluss des Lichtes bilden sich Kryst. von 3 bis 5 mm Durchmesser, welche farblos, prächtig diamantglänzend, von grösserem Refraktionsvermögen als Diamant, ausserordentlich flächenreich sind (194 bis 218 Flächen aller möglichen Kombinationen an einem Kryst. beobachtet), am Lichte jedoch unbeständig, gelb und undurchsichtig werden (Douglas, Hermann, Tagbl. Naturf.-Vers. Wiesbaden 1873. 128); durch mehrtägiges Eintauchen eines mit P beschickten O-frei gemachten, zugeschmolzenen Rohres in H_2O von 40° bei Lichtabschluss entstehen kubische, diamantglänzende, im Lichte durchsichtig bleibende, aber sich rubinroth färbende Kryst. (Blondlot, C. r. 63. 397). SG. des festen P 1,826 bis 1,840 (Schrötter), 1,826 bei 10° (Kopp, A. 93. 169); des flüss. P 1,88 bei 45° (Schrötter); 1,743

bei 44° (Kopp), des festen bei 35° 1,823, des bei 35° flüssig gebliebenen 1,763 (Gladstone und Dale, Phil. Mag. [4] 18. 30), 1,896 (Böckmann, Schw. J. 5. 243), 2,0332 (Fourcroy); durch alkoholisches KOH gereinigter hat bei 17° SG. 2,089 (Böttger, Schw. J. 67. 141); neuere Bestimmungen von Pisati und de Franchis (B. 8. 70) ergaben für festen P bei 0° 1,83676, bei 20° 1,82321, bei 44° 1,80681, für flüss. P bei 40° 1,74924, bei 100° 1,69490, bei 200° 1,60270, bei 280° 1,52867. Das Volumen des festen P bei t°, bezogen auf dasjenige bei 0° ist $V_t = V + 0,000200\,t + 0,000000115\,t^2$; das Volumen des flüss. zwischen 50 und 280° ist $V_t = V_{50} + 0,0002969\,(t-50) + 0,0000002115\,(t-50)^2$; der mittlere Ausdehnungskoëfficient des festen P für 1° $K = 0,0003674 + 0,000000211\,t$; der des flüss. von 50° aufwärts $K = 0,0005167 + 0,000000370\,(t-50)$. Der Ausdehnungskoëfficient ist zwischen 8,3° und 15,8° 0,000351, zwischen 15,8° und 41,1° 0,000371, zwischen 15,8 und 43,1° nach einer anderen Methode bestimmt 0,000369; in einer anderen Versuchsreihe wurde für die gleichen Intervalle gefunden 0,000366, 0,000396, 0,000397; im Momente des Schmelzens beträgt die Ausdehnung 3,40% (Kopp, A. 93. 129); er ist bis zum S. 44,1° fast regelmässig, darüber hinaus erfolgt ohne wahrnehmbare Aenderung der T. plötzliche Zunahme des Vol.; für festen P ist der Ausdehnungskoëfficient zwischen 0° und 44,1° 0,000372, für flüss. P zwischen 50° und 26° (Erstarrungspunkt) 0,00056; das Vol. des flüss. und festen P verhält sich bei 40° wie 1,03556 : 1, bei 44° wie 1,0504 : 1; nach Kopp bei 44° wie 1,0343 : 1; beim S. wie 1,0345 : 1, was mit der Zahl Kopp's in Uebereinstimmung (Leduc, C. r. 113. 259).

Beim Erwärmen auf 34,33° wird P spröde, leicht pulverisirbar; schmilzt bei 44,5° (Davy, N. Ed. Phil. Journ. 6. 130); kühlt sich geschmolzen bis 37,5° ab, erstarrt dann unter Steigerung der T. bis 45° (Pelletier, A. ch. 4. 3); S. 46,25°; Erstarrungspunkt 40°, dabei sich auf T. des S. erwärmend (Heinrich); S. 44,2° (Desains, C. r. 23. 149; Person, A. ch. [3] 21. 295), 44,3° (Schrötter), 44° (Kopp). Geschmolzener P zeigt Ueberschmelzung, besonders beim langsamen Erkalten unter einer alkalischen Flüss. oder beim Verdunsten einer CS_2-Lsg. unter H_2O; kann bis +4° abgekühlt werden, erstarrt aber bei Berührung mit einem festen Körper, besonders P (Bellani, Giorn. di fisica 1813; H. Rose, P. A. 32. 469; Grotthus, N. Gehl. 9. 228; Kallhofert, J. pr. 50. 1); mehrfach dest. P blieb 36 Tage flüss., wurde selbst bei —5° nicht fest, auch nicht durch Erschütterung; wohl aber beim Rothwerden in diffusem Lichte (Schrötter). Sied. 290° (Pelletier, A. ch. 4. 3), 288° (Dalton), 260° (Mitscherlich), 250° (Heinrich); gibt farblosen Dampf, dessen D. 4,42 (Dumas), 4,58 (Mitscherlich), 4,35 bei 500°, 4,50 bei 1040° (Deville und Troost, C. r. 56. 891); für P_4 berechnet 4,294; in Weissglut bei 1484° ist D. 3,632, bei 1677° 3,226, woraus sich für diese T. Dissociation ergibt (V. Meyer und Biltz, B. 22. 725). Die Tension des P-Dampfes beträgt nach Schrötter bei

165°	120 mm	209°	339 mm
170°	173 „	219°	359 „
180°	204 „	226°	393 „
200°	266 „	230°	514 „

doch findet Verdampfung schon weit unter dem Sied., schon bei 40° unter normalem Luftdruck, bei noch niedrigerer T. im Vakuum statt; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. P-Dampf enthaltender H verbrennt mit grüner Flamme, eine höchst empfindliche, zum Nachweis von selbst sehr geringen Mengen von P geeignete Reaktion; das Spectrum einer solchen Flamme zeigt zwei sehr helle grüne Linien (Mulder; Christofle und Beilstein, C. r. **56**. 399), fünf Linien (Salet, A. ch. [4] **28**. 56), die Flamme des in Luft verbrennenden P ein Bandenspectrum (vergl. auch Ciamician, A. W. **78**. 867).

Spez. Wärme für +13 bis 36° 0,2020 (Kopp, Suppl. **3**. 290), für +7 bis 30° 0,1895 (Regnault), für —21 bis +7° 0,1788 (Person), für —78 bis 10° 0,1740 (Regnault); spez. Wärme des flüss. 0,2045 (Person). P leitet weder im festen noch flüss. Zustande die Elektricität (Faraday); flüss. P leitet den Strom einer Batterie von 60 Elementen (Knox, Phil. Mag. **16**. 188).

Octaëdrischer P ist unlösl. in H_2O und Alk., etwas lösl. in Ae., ätherischen und fetten Oelen; in konz. Essigsäure bei längerem Erwärmen löst sich ca. 1%, durch Abkühlen daraus nicht abscheidbar, durch H_2O fällbar (Vulpius, A. P. **20**. 353); in Glycerin lösl. bis 0,2% bei gewöhnlicher T. (Klever, Ch. C. **1872**. 434); reichlich lösl. in CS_2, S_2Cl_2, auch in flüss. Schwefelphosphor; daraus beim Abkühlen kryst. Gelöster P schmeckt scharf, widerlich, ist sehr giftig; Geruch knoblauchartig, was von O_3 und H_3PO_3 herrühren soll, während P-Dampf geruchlos ist (Schönbein, P. A. **75**. 377). Entzündet sich bei Luftzutritt bei 60°, in niedrigerer T. schon oxydirbar. Das Mol. besteht aus P_4 (vergl. oben D.); die Erhöhung des Sied. der Lsg. in CS_2 (Beckmann, O. **5**. 76), auch die Gefrierpunktserniedrigung in Benzollsg. (Hertz, O. **6**. 358) geben Zahlen, die auf P_4 stimmen; Paternò und Nasini (Rendic. Ac. Lincei [4] **4**. 1) fanden nach letzterer Methode Zahlen zwischen P_4 und P_2.

Im Dunkeln zeigt P die Erscheinung des Leuchtens, Phosphorescirens; was die Ursache ist, steht nicht ganz fest. In niedriger T. tritt nach Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. 1. 195) und Marchand (J. pr. **50**. 1) Leuchten ohne Oxydation, nur durch Verdampfung ein; es tritt in allen Gasen und Dämpfen ein, die chemisch nicht mit P reagiren, nur ist dazu höhere T., mitunter T. des Sied. erforderlich; in O noch bei —12°, in Luft bei —3° (Marchand). Das Leuchten ist nur eine Folge der Oxydation, nicht bloss der Verdampfung; daher tritt kein Leuchten in der Torricelli'schen Leere, in ganz O-freien Gasen ein (Mitscherlich); in mit etwas O verunreinigten Gasen nur so lange, als O vorhanden ist (Fischer, J. pr. **35**. 342 und **39**. 48; Schrötter, J. pr. **58**. 158; Meissner, Unters. über den Sauerstoff, Hannover 1863, S. 223; Müller, B. **3**. 84; Joubert, C. r. **78**. 1853); in reinem O unter Normaldruck tritt Leuchten nicht ein, weil P sich mit einer Oxydschicht bedeckt; es tritt aber wieder ein, wenn dieselbe durch vorsichtiges Schmelzen zerrissen wird (Marchand); es tritt nicht ein, ebenso auch keine Oxydation; dieselbe erfolgt sofort und damit tritt auch Leuchten ein, wenn bei 17,5° auf 1,5 Vol. O 1 Vol. N, bei 16° auf 1 Vol. O 1 Vol. H zugesetzt, somit der O verd. wird (Müller l. c.). Das Leuchten kann auch eine Folge der Oxydation des P-Dampfes sein und tritt deshalb nur ein, wenn solcher sich reichlich bilden kann; es erfolgt deshalb

nicht in reinem O unter atmosphärischem Druck; sofort aber bei Verminderung des Druckes auf ein Fünftel in Folge der lebhafteren Verdampfung des P (Schweigger; Davy; Corne, Journ. Chim. Pharm. [5] 6. 17); unter höherem als atmosphärischem Druck leuchtet P in der Luft nicht (Hellwig; Davy); bei 1,5 Atm. tritt Leuchten erst bei einer T. ein, bei der Schmelzen und dann Entzündung erfolgt (Davy). Das Leuchten beruht wahrscheinlich auf Bildung von Ozon; die bei der langsamen Oxydation des P auftretenden Nebel sind hauptsächlich NH_4NO_2 (Schönbein), sie bestehen aus P-Dampf, H_3PO_3, H_3PO_4, sind frei von O_3, enthalten H_2O_2 und NH_4NO_2 nur als zufällige Bestandtheile (Schmid, J. pr. 98. 414). Durch Anwesenheit von Dämpfen von HCl, S, NH_3, $C_2H_4O_2$ in Luft wird das Leuchten nicht verhindert (Davy; Graham), wohl aber bei Gegenwart von Cl, Br, J, H_2S, SO_2, N_2O, N_2O_4, PH_3, CH_4, C_2H_4, CS_2, Ae., Alk., Steinöl, Terpentinöl, Kreosot u. a. m. (Davy; Graham; Vogel, Gilb. Ann. 45. 63 und 48. 375); Dampf von Kampher wirkt nicht hemmend (Graham), wirkt hemmend (Davy); Dämpfe von Theer, Pfefferminz-, Terpentin-, Citronenöl, Benzin, auch Ae. verlangsamen die Oxydation des P sehr (Deschamps, C. r. 52. 355).

P ist in hohem Masse giftig, ruft örtliche Entzündungen hervor, wirkt durch Resorption auch auf das Nervensystem ein; für Erwachsene ist die tödtlich wirkende Menge 0,2 bis 0,5 g; wird Phosphordampf in kleineren Mengen anhaltend eingeathmet, so bewirkt er eine chronische Vergiftung, die sich besonders in einer eigenen Art von Knochennekrose, speziell der Kiefer, äussert. Nach toxischen Dosen erfolgt beim Menschen transitorische Vermehrung der rothen Blutkörperchen ohne Steigerung des Hämoglobingehaltes und wesentliche Verminderung der Leukocyten; beim Kaninchen tritt deutliche Vermehrung der Leukocyten ein; bei Hühnern eine enorme Zerstörung der rothen Blutkörperchen und bedeutende Leukocytose (Taussig, Arch. exper. Path. 30. 161). Terpentinöl, das wie gewöhnlich Ozon und H_2O enthält, ist nach Köhler (Berl. Klin. Wochenschr. 1870. 50) ein Gegengift gegen P; Thiere, die gleichzeitig beide Substanzen erhalten, zeigen keine Verfettung oder andere Folgen von P-Vergiftung, ihr Harn, die Fäces enthalten niemals P. Dabei entsteht eine schon von Jonas (A. 34. 238) beschriebene, aber nicht näher untersuchte kryst., wallratartige Verbindung, die durch Lösen in Alk. vom P getrennt werden kann, sauer reagirt, an der Luft sich zersetzt; sie ist lösl. in Alk., Ae., Petroläther, Benzol, Alkalien, gibt mit alkoholischen Lsgn. von essigsaurem Ba, Pb, Cu Niederschläge von der Formel $C_{10}H_{15}.PO\overset{II}{R}$, Salze der terpentinphosphorigen Säure; diese Verbindung wird mit dem Harn abgeschieden, der nicht veilchenartig, sondern nach Opodeldok riecht (Köhler, Berl. Klin. Wochenschr. 1870. Nr. 50). Trotz der leichten Oxydirbarkeit gelingt in organischen Massen, Leichen u. s. w. der Nachweis als unoxydirter P nach dem von Mitscherlich angegebenen, auf dem Phosphoresciren von dampfförmigem P beruhenden Verfahren oft noch nach längerer Zeit post mortem. Fischer und Müller (Fr. 15. 57) konnten in Thierkadavern nach 4 bis 8 Wochen P in Substanz, nach 12 Wochen noch H_3PO_3, nach 15 Wochen nur mehr H_3PO_4 nachweisen; Elvers (Eulenburg Vierteljahrschr. 25. 25) gelang bei einer menschlichen Leiche der Nachweis von P aus dem In-

halte des Darmkanals noch nach 8 Wochen, während der Magen keinen P mehr enthielt; aus dem nicht verscharrten Kadaver eines Huhnes konnte Medicus (Fr. **19.** 164) nach 23 Tagen noch P isoliren.

Gewöhnlicher P wird durch alle O-reichen Verbindungen leicht angegriffen; die Oxydation kann unter mehr oder weniger heftiger Detonation durch Schlag, Stoss oder durch Reiben des Gemenges von P und Oxydationsmittel erfolgen; es beruht hierauf die Anwendung des P zur Herstellung der Massen für die gewöhnlichen Zündhölzchen. P zersetzt H_2O bei 250° unter Bildung von PH_3 und H_3PO_3 (Schrötter); bei Zutritt von O erfolgt Zersetzung schon bei 100° (Cross und Higgins, Ch. N. **39.** 130). Mit den Halogenen vereinigt er sich direkt, mit HBr reagirt er schon unter 100°, besser im geschlossenen Rohre bei 120° unter Bildung von PH_4Br; mit HJ in wässeriger Lsg. bei 160° nach: $5P + 8HJ = 2PH_4J + 3PJ_2$; HJ-Gas wirkt schon beim Leiten über P ein, gibt dieselben Verbindungen (Damoiseau, C. r. **91.** 883). Mit S verbindet sich P direkt, wahrscheinlich aber nur zu einer kleinen Zahl von Verbindungen, Gemenge können in beliebigen Verhältnissen erhalten werden (vergl. P und S); SO_3 wirkt heftig unter Bildung von $3P_2O_4.2SO_3$, das an der Luft allmählich zu P_2O_5 und SO_3, durch H_2O augenblicklich zersetzt wird (Adie, Ch. N. **63.** 102). Trockenes NH_3 wirkt nicht ein (Commaille, Journ. Chim. Pharm. [4] **40.** 184); P kann darin ohne Veränderung verflüchtigt werden; aus wässerigem NH_3 und P entsteht fester P_4H_2; alkoholisches NH_3 verändert P allmählich unter Grünfärbung; derartiger P enthält indess nur Spuren von NH_3 (0,03 %); wässerige Lsg. von Ammoniumkarbonat ist ohne Wirkung. Aetzende Alkalien geben beim Erwärmen mit P Hypophosphite und PH_3; H_2O-freie Oxyde, wie CaO, geben beim Ueberleiten von P-Dampf über das erh. Oxyd Phosphat neben P-Metall. In Benzol gelöster P gibt mit alkalischen Lsgn. von Sn, Cd, Pb, Cu, Ag, Ni Fällungen, die wechselnde Mengen von P enthalten und offenbar Gemenge von Phosphiden und Phosphorsauerstoffverbindungen der Metalle sind (Oppenheim, B. **5.** 979). Obwohl kein Leiter der Elektricität, reduzirt nach Böttger (Jahrb. phys. Verein zu Frankfurt **1872/73.** 14) P gewisse Metalle aus ihren Lsgn., so Cu aus $CuSO_4$, Au aus $AuCl_3$, Pd aus $PdCl_2$; aus $AgNO_3$ entsteht Ag_3P; nicht reduzirt werden Zn-, Cd-, Fe-, Co-, Ni-, U-, Pt-Salze.

Anwendung. Zur Herstellung der Zündmassen von Zündhölzchen, die gewöhnlichen P und ein Oxydationsmittel, zumeist PbO_2, durch ein Klebmittel (Leim) verbunden enthalten; durch Zusatz von $KClO_3$ zur Masse entzünden sich die Hölzchen mit einer leichten Detonation, Krachen. Er dient auch zu Brandgeschossen, zur Bereitung von Theerfarben, Phosphorbronze, Phosphorsäureanhydrid, Aethyl- und Methyljodid, HJ etc., seltener als Arzneimittel. Als Gift zur Vertilgung von Mäusen, Ratten etc.

2. Amorpher P nach Schrötter, amorpher metallischer P nach Hittorf, rother P. Bildung. Aus dem gewöhnlichen durch den Einfluss des Lichtes besonders der violetten Strahlen; dabei ist es gleichgültig, ob P sich in Luft, indifferenten Gasen, im Vakuum, auch unter H_2O oder anderen Flüss. befindet; die Umwandlung findet nicht

durch die ganze Masse statt, ist keine Oxydbildung, wie früher angenommen wurde, auch findet nicht Bildung von PH_3 statt (Schrötter, A. W. 1. 130; 2. 441; 8. 241; 9. 414). Im Vakuum verdampft gewöhnlicher P und setzt sich als braunrother Ueberzug von amorphem P auf den Gefässwandungen ab; in CS_2 gelöster P scheidet sich durch Belichtung als rother P aus (Corenwinder, A. ch. [3] 30. 242); das durch eine Lsg. in CS_2 hindurchgehende Licht enthält noch alle leuchtenden Strahlen, in der Nähe der Linie H merklich geschwächt; ausserdem die weniger brechbaren ultravioletten Strahlen, die brechbareren jenseits der Linie N sind verschwunden (Lallemand, C. r. 70. 182). Durch Wärme erfolgt die Umwandlung in rothen P wie durch Licht (Schrötter), jedoch bei weitem rascher; in einer O-freien Atmosphäre, auch in CO_2, erfolgt sie bei 240 bis 250° allmählich, bedarf zur Vollendung mehrerer Tage; beim Erhitzen durch 8 Tage auf 260° enthält der gebildete amorphe P nur sehr wenig gewöhnlichen (Schrötter), doch findet bei dieser T. schon Rückbildung statt (Schrötter), während nach Hittorf (P. A. 126. 193) eine solche selbst in beträchtlich höherer T. nicht eintritt. Wird nach Hittorf (l. c.) gewöhnlicher P in geschlossenen Gefässen von Glas oder Gusseisen über 300° erh. und dadurch auch dem von den eigenen Dämpfen hervorgebrachten Druck ausgesetzt, so ist die Umwandlung in wenigen Minuten vollendet; bei der nach dieser Methode betriebenen fabrikmässigen Darstellung bleibt meistens etwas gewöhnlicher P unverändert und wird dem Rohprodukt durch Ausziehen mit CS_2 entzogen. Nach Nicklés (C. r. 42. 646) wird dasselbe mit CS_2 und einer Lsg. von $CaCl_2$ vom SG. 1,349 bis 1,384 zusammen geschüttelt, der amorphe P setzt sich am Boden des Gefässes ab, die CS_2-Lsg. des gewöhnlichen P schwimmt auf der $CaCl_2$-Lsg., wird abgezogen und durch Waschen mit H_2O das $CaCl_2$ aus dem amorphen P entfernt.

Bildung erfolgt ferner: beim Durchschlagen elektrischer Funken durch in evakuirten Röhren befindlichen P-Dampf (Geissler, P. A. 152. 171; Grove, Soc. [2] 1. 263; Hittorf); der amorphe P bedeckt die Glaswände als fest anliegender, in entsprechend dünner Schicht in Farbe und Glanz dem Au gleichender Ueberzug (Geissler; Hittorf). Dabei wirkt weder die von dem Strome hervorgebrachte Wärme, noch die ihn begleitende Lichtentwickelung, sondern nur die elektrische Spannung (Schrötter, Wien. Anz. 1874. 66). Durch Einwirkung von wenig J färbt sich geschmolzener P bei 100° tiefroth, scheidet bei 120 bis 130° ein rothes Pulver aus, wird bei 160° fest und explodirt bei 200°, wobei vollständige Umwandlung erfolgt; 1 At. J reicht für 400 At. P aus; das Gemenge von amorphem P und PJ_2 kann dest. werden, ohne dass Rückbildung von gewöhnlichem P eintritt (Brodie, Soc. 5. 289). Durch Zusatz von J zu einer Lsg. von P in CS_2, Verdunsten desselben, Behandeln des Rückstandes mit H_2O zur Zersetzung von gebildetem PJ_2 und Ausziehen von unverändertem, gewöhnlichem P mit CS_2 (Corenwinder, A. ch. [3] 30. 242); auch beim Erwärmen von J und P in CS_2-Lsg. auf 100° im geschlossenen Rohre (Brodie l. c.); bei der Zersetzung von PJ_2 mit H_2O nach: $3PJ_2 + 3H_2O = P_2O_3 + 6HJ + P$ (Hittorf l. c.). Durch Einwirkuug von Se bei T. unter 200° (Hittorf). Ob die durch Einwirkung von KOH, NaOH, NH_3 auf P entstehenden Massen amorpher P sind, ist fraglich;

mit KOH oder NaOH im Rohre eingeschlossener P überzieht sich mit einer gelblichen, pulverigen Schichte, mit NH_3 wird er schwarz, brüchig, zerfällt zu Pulver; die Einwirkung geht im Dunkeln vor sich, wird aber durch Licht befördert, die Produkte zeigen Eigenschaften, aber nicht die Farbe von amorphem P (Blondlot, J. Pharm. [4] 9. 9).

Eigenschaften. Vollkommen glanzloses, amorphes, scharlach- bis dunkelcarmoisinrothes, beim Erwärmen vorübergehend dunkelviolett werdendes Pulver, gibt auf Papier mattbraunen Strich; durch Kochen mit KOH wird der ungelöst bleibende Theil dunkel chokoladebraun, fast schwarz; durch langes Erhitzen auf 260° erhaltene Massen sind röthlichbraun, auf dem Bruche schwarz, spröde, hart, von unvollkommenem Metallglanz, muscheligem Bruch, rothem Strich, zeigen keine Kryst. (Schrötter). Geruch- und geschmacklos, SG. 1,964 bei 10° (Schrötter), 2,16 (Hittorf); zusammenhängende Stücke, noch etwas gewöhnlichen P enthaltend, haben SG. 2,089, reinere Stücke 2,106 bei 17° (Schrötter), 2,19 bei 11° (Hittorf); wenn bei 265° dargestellt 2,148, bei 360° dargestellt 2,190, bei 500° dargestellt 2,293 (Troost und Hautefeuille, C. r. 78. 748). Nicht schmelzbar in Rothglut, auch nicht unter Druck; im zugeschmolzenen Rohr zum Glühen erh., sintert der nicht verdampfende Theil zusammen (Hittorf). Durch Dest. geht rother P in gewöhnlichen über, die Umwandlung beginnt bei 260° (Schrötter) unterhalb 260° nicht flüchtig, bildet er von dieser T. ab Dämpfe von stets höherer Spannung, wandelt sich selbst bei 447° nur sehr langsam um (Hittorf). In geschlossenen Gefässen über T. erh., bei welcher unter Normaldruck Bildung von gewöhnlichem P erfolgt, bildet sich nur ein Theil gewöhnlicher P als Dampf, der sich beim Abkühlen kondensirt, der Rest des rothen P bleibt auch in der hohen T. unverändert; die Spannung, welche diese Umwandung begrenzt, nennen Troost und Hautefeuille (C. r. 76. 219) die Transformationsspannung und ist dieselbe unabhängig von dem Ueberschuss des zum Versuche verwendeten P, so lange T. unter 520°; oberhalb dieser T. findet Umwandlung des flüss. P so rasch statt, dass die Maximalspannung des Dampfes nicht erreicht wird; über 550° geht sie sogar schneller vor sich als die Verdampfung, und tritt höhere als Transformationsspannung gar nicht ein; dieser Zustand bleibt bis 580° gleich; die einzelnen Werthe ergeben sich aus folgender Tabelle:

T.	Maximalspannung	Transformationsspannung	T.	Maximalspannung	Transformationsspannung
360°	3,2 Atm.	0,6 Atm.	510°	— Atm.	10,88 Atm.
440°	7,5 „	1,75 „	511°	26,2 „	— „
487°	— „	6,80 „	531°	— „	16,0 „
497°	18,0 „	— „	550°	— „	31,0 „
503°	21,9 „	— „	577°	— „	56,0 „

Hieraus ergibt sich, dass die Umwandlung um so rascher erfolgt, je höher die T. Durch Erhitzen auf T., bei denen Glas erweicht, tritt Schmelzung ein und beim Erstarren erfolgt Krystallisation (Troost und Hautefeuille l. c.). Spez. Wärme des amorphen P zwischen +15°

und 98° 0,1698 (Regnault, bei Kopp, Suppl. 3. 290); das Leitungsvermögen für den elektrischen Strom = 0,00000123 bei 20°, wenn Ag = 100 bei 0° (Matthiesen: P. A. 103. 428); die Umwandlungswärme 28246 cal. (Favre, J. Pharm. [3] 24. 241). Leuchtet nicht bei gewöhnlicher T., schwach in der Nähe seiner Verbrennungs-T. (Schrötter); in Stücken jahrelang unverändert (Schrötter), als feines Pulver bei Gegenwart von Feuchtigkeit allmählich oxydabel (Personne, C. r. 45. 113; Wilson, Pharm. J. Trans. 17. 410); an der Luft nicht beständig (Pedler, Ch. N. 61. 214); dabei O_3-Geruch entwickelnd, ohne zu leuchten (Groves, Pharm. J. Trans. [2] 6. 643); in O entzündlich bei 260° (Schrötter), nicht entzündlich bei 255° (Hittorf), verbrennt vollständig erst bei 300° (Schrötter). Die Verbrennungswärme des amorphen P ist pro 1 g, wenn bei 265° dargestellt 5592 cal., bei 360° dargestellt 5870 cal., bei 580° ca. 5222 cal. (Troost und Hautefeuille, C. r. 78. 748). Fällt Metalle nicht aus Lsgn.; ist, wenn frei von gewöhnlichem, nicht giftig (de Vrij, Pharm. J. Trans. 10. 497). Unlösl. in CS_2, Alk., Ae., Steinöl, PCl_3; wlösl. in siedendem Terpentinöl, dabei in gewöhnlichen P übergehend.

In Cl entzündet sich fein vertheilter amorpher P bei gewöhnlicher T. und verbrennt zu PCl_5 (Personne); in Cl-Wasser leichter lösl. als gewöhnlicher P; vereinigt sich mit Br bei gewöhnlicher T. unter Feuererscheinung, mit J erst beim Erwärmen, jedoch ohne Feuererscheinung, unter Bildung von PJ_2 und PJ_3; mit S verbindet er sich erst bei ca. 230°, H_2SO_4 ist ohne Wirkung in der Kälte, löst ihn unter Entwickelung von SO_2 bei nahezu Siede-T.; NH_3 ist ohne Wirkung (Flückiger, Pharm. Vierteljahrsschr. 12. 321); HNO_3 oxydirt ihn leichter als gewöhnlichen P (Schrötter); wird von kochender Kalilauge unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem PH_3 gelöst; Oxydationsmittel wirken im allgemeinen weniger heftig als auf gewöhnlichen P, $KClO_3$ verpufft beim Zusammenreiben damit heftig, beim Erhitzen viel weniger heftig, erst in der Nähe des S. des Salzes; wird unter H_2O von festem $KClO_3$ und H_2SO_4 unter heftiger Reaktion, aber ohne Feuererscheinung gelöst, mit KNO_3 zusammengerieben reagirt er nicht, damit erh. brennt er ruhig ab; CrO_3 und $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ sind in wässeriger Lsg. auch beim Kochen ohne Wirkung; mit CrO_3 trocken zusammengerieben oder erh. verpufft er heftig; mit $K_2Cr_2O_7$ brennt er ruhig ab; CuO und MnO_2 entzünden ihn beim Zusammenreiben nicht, PbO, Pb_3O_4, Ag_2O, HgO veranlassen ruhige Entzündung, PbO_2 beim Reiben schwache, beim Erwärmen heftige Verpuffung (Schrötter).

Anwendung. Zur Fabrikation der schwedischen oder Sicherheits-Zündhölzchen; die Masse der Köpfchen enthält das Oxydationsmittel, die Reibfläche den amorphen P. Auch mit $KClO_3$ zu der explosiven Armstrong'schen Mischung.

3. Krystallisirter, metallischer P. Bildung. Beim Erstarren von geschmolzenem, amorphem P (vergl. dort); durch Erhitzen von amorphem P im geschlossenen Rohre, dessen eines Ende in Dampf von P_2S_5 auf ca. 530°, dessen anderes in S-Dampf auf 447° gehalten wird; in letzterem setzen sich eine braunrothe Kruste von amorphem P, daneben rothe Warzen, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehend,

ab (Hittorf l. c.). Bei achtstündigem Erhitzen auf 447° zeigt amorpher P die Farbe und SG. wie kryst. P, aber keine Krystallisation (Hittorf). Durch Lösen von P in geschmolzenem Pb im geschlossenen, mit CO_2 gefüllten Rohre und nachheriges Erstarren des Pb; die Kryst. des P finden sich zum Theil auf der Oberfläche, zum Theil in der Masse des Pb; können durch Lösen desselben in HNO_3 von SG. 1,1 isolirt werden, da sie darin weniger lösl. als Pb; durch Kochen mit HCl, in der sie unveränderlich, wird die Hauptmenge von noch anhängendem Pb entfernt, doch sind sie nicht frei davon zu erhalten (Hittorf). Nach Pedler (Ch. N. **61**. 214) ist aller durch schwache Erwärmung von gewöhnlichem P erhaltene, sog. amorphe P nicht amorph, sondern kryst. und identisch mit dem durch Krystallisation aus geschmolzenem Pb erhaltenen, rhomboëdrischen P; auch durch Lichtwirkung entsteht wahrscheinlich nicht amorpher P.

Eigenschaften. Schöne, stark metallisch glänzende Krystallblättchen, oft mehrere Linien lang, wie Tulpenblätter gebogen, häufig quergestreift, aus aneinander gelagerten, prismatischen Kryst. bestehend; die dünnen Blättchen schwarz, gelbroth durchsichtig, die dünnsten roth; Kryst. sind rhomboëdrisch, mit As, Sb, Bi wahrscheinlich isomorph. SG. 2,34 bei 15,5°. Leitungsvermögen wahrscheinlich grösser als das des amorphen P; durch Erhitzen in gewöhnlichen P übergehend; schwerer flüchtig als amorpher P, bei 324° noch nicht, bei 358° Dämpfe gebend. Nach Engel (C. r. **96**. 1314) entspricht diese Modifikation dem kryst. As, zeigt, wie dieses gegenüber amorphem As, grösseres SG. als farbloser P; farbloser P und amorphes As sublimiren unter ihrer Umwandlungs-T., kryst. rother P und kryst. As nicht; der Dampf des rothen, kryst. P gibt, unter die Transformations-T. abgekühlt, weissen P, wie der Dampf von kryst. As unter 300° amorphes gibt; Atomvolum des rothen, kryst. P 13,23, das des kryst. As 13,21. Die Verbrennungswärme von aus geschmolzenem, amorphem P erhaltenem kryst. P ist für 1 g 5272 cal. (Troost und Hautefeuille, C. r. **78**. 748).

4. Schwarzer Phosphor. Geschmolzener gewöhnlicher P wird durch rasches Abkühlen schwarz (Thénard, A. ch. **81**. 109; **85**. 326); nur, wenn er sehr rein ist (Regnault); bildet sich überhaupt nicht (Schrötter); bildet sich nicht nach den Angaben von Thénard, aber durch Erhitzen von unter H_2O befindlichem P mit einer Spur von Hg, auch durch Dest. damit (Blondlot, C. r. **70**. 856). Schwarzer P ist kein homogener Körper, sondern gewöhnlicher P mit eingestreuten, schwarzen Massen, die beim Lösen in CS_2 zurückbleiben; durch wiederholtes Destilliren lassen sich Spuren von Hg entfernen (Blondlot l. c.). Nach Ritter (C. r. **78**. 192) verdankt der schwarze P seine Farbe einem Gehalte an PAs_2, entsteht durch Dest. von reinem P nicht, wohl aber bei Zusatz von As_4O_6 oder H_3AsO_4; beim Lösen von auf solche Art bereitetem, schwarzem P in CS_2 bleibt PAs_2 als schwarzer, glänzender, an der Luft sich bräunender Körper zurück. Blondlot (C. r. **78**. 1130) fand diese Angaben nicht bestätigt; Reichardt (A. P. [3] **9**. 442) erhielt aus einer Sorte gewöhnlichen P thatsächlich schwarzen, ohne dass jedoch ein As-Gehalt nachweisbar

war; eine andere Sorte, die 3,51 % As enthielt, war rasch veränderlich, verlor die wachsähnliche Beschaffenheit, und schien der As-Gehalt mit dem eigenthümlichen Verhalten in Zusammenhang zu stehen; der bei Behandlung von gewöhnlichem P mit wässerigem NH_3 entstehende schwarze Körper ist As, das durch NH_3 nicht angegriffen wird; die NH_3-Lsg. enthält NH_4-Salze von niedrigen P-O-Verbindungen (Flückiger, A. P. **230.** 159); vergl. auch P_3H. Nach Thénard (C. r. **95.** 409) wurden beim Giessen von P-Stangen neben 12 weissen 1 schwarze erhalten, und ging gewöhnlicher P, im Zustande der Ueberschmelzung auf 10° gebracht, durch Berühren mit einem Stücke schwarzen P stets in diese Form über; schwarzer P wurde durch Schmelzen in gewöhnlichen verwandelt; in CS_2 gelöster schwarzer P hinterliess Spuren von amorphem P.

4. Modifikation von Remsen und Keiser (Am. **4.** 459) entsteht durch Dest. von gewöhnlichem P in einem Strome von H und Abkühlen des Dampfes mit Eiswasser, auf dem diese Modifikation des P als leichte, plastische Masse schwimmt; zeigt sonst alle Eigenschaften des gewöhnlichen P, ist gegen Sonnenlicht weniger empfindich, im Tageslicht Monate hindurch unveränderlich; Remsen und Keiser vergleichen sie mit den Schwefelblumen.

5. Modifikation von Hourton und Thompson (A. P. [3] **6.** 49) bildet sich beim Kochen von gewöhnlichem P mit starker Kalilauge durch 5 Minuten. Abgiessen der Lauge und Waschen des flüss. P mit kaltem H_2O; bleibt Monate lang flüss., erstarrt erst beim Abkühlen auf +3,3°; flüss. an der Luft nicht oxydabel, leuchtet nicht im Dunkeln; beim Festwerden bildet sich gewöhnlicher, wachsartiger P und eine zweite Art von kryst., zerreiblichem P.

Durch Schmelzen, Unterkühlen und rasches Erstarrenlassen von gewöhnlichem P will auch Vernon (Ch. N. **63.** 81) eine stark fragliche, neue Modifikation erhalten haben. Der sogen. weisse P, mit dem sich Gmelin, H. Rose (P. A. **27.** 563), Pelouze (A. ch. **50.** 83), Marchand (J. pr. **20.** 206), Mulder (J. Pharm. **23.** 20), Baudrimont (C. r. **61.** 857) beschäftigt haben, wie der gelbe P von Napoli (C. r. **25.** 369) sind gleichfalls nicht als besondere Modifikationen zu betrachten.

Das AG. des P wurde durch Bestimmung der aus Lsgn. von $AgNO_3$ und $AuCl_3$ gefällten Mengen der Metalle zu 31,6 resp. 31,166 und 31,176 (Berzelius); durch die Analyse von $Ba_3P_2O_8$ und $Pb_3P_2O_8$ zu 31,9 (Berzelius); durch Bestimmung des Cl-Gehaltes im PCl_3 zu 31,05 (Dumas, A. ch. [3] **55.** 129); durch Ueberführung von amorphem P in P_2O_5 zu 30,9358 bis 31,0600 (Schrötter, A. W. 3. 441; 6. 58); durch Analyse des Ag_3PO_4 und durch Fällen von Ag aus Ag_2SO_4 mit P zu 31,08 und 30,95 (van der Plaats, C. r. **100.** 52) gefunden. Meyer und Seubert berechneten es zu 30,96.

Die W. des P ist 3 und 5; letztere besonders durch die Verbindungen mit den Halogenen erwiesen.

Phosphor und Wasserstoff.

Bis jetzt sind mit Sicherheit drei Verbindungen, P_4H_2, P_2H_4 und PH_3 bekannt; die beiden letzteren entsprechen dem Hydrazin N_2H_4 und Ammoniak NH_3; die dem P_4H_2 entsprechende N-Verbindung ist nicht bekannt; ob eine der N_3H analog zusammengesetzte Verbindung P_3H existirt, ist fraglich.

Wasserstoffphosphor.

P_3H (?)

Nach Commaille (C. r. 68. 263) entsteht bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 vom SG. 0,93 im Lichte aus gewöhnlichem, nicht aus amorphem P unter Entwickelung von H und PH_3 eine schwarze Masse, die an der Luft nicht raucht, nicht leuchtet, am Lichte unveränderlich ist, in H_2O von 95° nicht schmilzt. Sie entzündet sich nicht beim Reiben, kann trocken gepulvert werden, entwickelt beim Kochen mit H_2O kein Gas, wird von kochender H_2SO_4 unter Bildung von Schwefelphosphor und S gelöst; HNO_3 oxydirt sie heftig, aber ohne Entzündung; beim Erhitzen mit konz. Kalilauge entwickelt sich H und P-Dampf; mit $KClO_3$ explodirt der Körper heftig; fällt aus $CuSO_4$ kein Cu, sondern schwarzes Phosphid; mit fein vertheiltem Ag erh. entwickelt er H und bildet schwarzes Phosphid. Nach Blondlot (J. Pharm. [4] 9. 9) entsteht mit NH_3 amorpher P; nach Flückiger (Pharm. Vierteljschr. 12. 321) PH_3 und Phosphoroxydammoniak; vergl. auch Flückiger bei schwarzem P.

Fester Phosphorwasserstoff.

P_4H_2; MG. 125,84.

Bildung. Aus Phosphorcalcium durch Zersetzung mit H_2O oder HCl (Thénard; H. Rose, P. A. 12. 549) nach: $5Ca_2P_2 + 20HCl = P_4H_2 + 6PH_3 + 10CaCl_2$; beim Einleiten von selbstentzündlichem PH_3 in konz. HCl (Thénard). Bei der Einwirkung des Lichtes auf selbstentzündlichen PH_3 resp. den darin enthaltenen flüss. P_2H_4; daraus auch durch HCl, flüchtige Chloride, sowie verschiedene andere, besonders pulverförmige Körper (Thénard; Leverrier, A. ch. 60. 174); durch Einwirkung eines Gemisches von Cl und CO_2 auf PH_3 (Leverrier); aus PH_3 und PCl_3 bei gewöhnlicher T., aus PH_3 und PBr_3 schon bei —20° reichlich entstehend (Besson, C. r. 111. 972); durch Zersetzung von PJ_2 mit H_2O nach: $10P_2J_4 + 45H_2O = P_4H_2 + 2PH_3 + 3H_3PO_4 + 11H_3PO_3 + 4HJ$ (Rüdorff, P. A. 128. 463), wobei die Ausbeute 1,9 bis 2,3% des P_2J_4 beträgt; nach Hittorf entsteht bei dieser Reaktion amorpher P.

Eigenschaften. Gelber, flockiger Körper, trocken ein gelbes Pulver, geruchlos (Thénard); grüngelb, schwach nach P riechend, schwerer als H_2O (Leverrier); schmelzbar erst bei der Sublimationstemperatur des P, dabei H gebend (Magnus, P. A. **17.** 527); in Luft erh. ist er bis 140 bis 150° unveränderlich, bei 200° entzündet er sich; in H erh. zersetzt er sich unter dem Sied. des P und entwickelt PH_3; im CO_2-Strome tritt erst über 175° Zersetzung in P und H ein; explodirt durch Schlag (Thénard; Leverrier). In H_2O, Alk. unlösl. (Leverrier); in flüss. P_2H_4 unverändert lösl. (Thénard). PCl_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$ wirken nicht ein (Thénard); Cl als Gas, wie in wässeriger Lsg. gibt HCl und H_3PO_4; die Oxysäuren des Cl, H_2SO_4, PCl_5 zersetzen ihn augenblicklich; verd. HNO_3 löst ihn bei 30 bis 40°, konz. bringt ihn zur Entzündung (Leverrier); mit alkoholischem KOH entsteht PH_3, etwas H und Leverrier's gelbes Phosphoroxydhydrat $P_4H(OH)$; mit $KClO_3$ gemengt verpufft er durch Schlag heftig; mit Ag_2O und amorphem HgO schwächer; besonders heftig beim Erhitzen mit CuO; durch Cu- und Ag-Salze wird er zersetzt.

Die Konstitution kann durch die Formeln $\begin{array}{l}P{-}P{-}H\\ \| \quad |\\ P{-}P{-}H\end{array}$ oder H—P=P—P=P—H ausgedrückt werden; mit organischen Radikalen ist ein Derivat $P_4H(C_6H_5)$ bekannt (Götter und Michaelis, B. **11.** 885).

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

P_2H_4; MG. 65,92.

Bildung. Bei der Zersetzung von Phosphorcalcium mit H_2O nach: $Ca_2P_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + P_2H_4$, wobei jedoch durch weiteren Zerfall nach: $5P_2H_4 = P_4H_2 + 6PH_3$ thatsächlich alle drei Verbindungen gleichzeitig entstehen; durch Abkühlen des bei der Entwickelung sich bildenden Gemenges von P_2H_4-Dampf und PH_3 auf —16 bis 20° wird P_2H_4 allein verflüss. (Thénard, A. ch. [3] **14.** 5; A. W. Hofmann, B. **7.** 531).

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüss., bei —20° noch nicht fest (Thénard); SG. 1,007 bei 12°, 1,016 bei 16°; Sied. 57 bis 58° unter 735 mm; D. nicht bestimmbar (Gattermann und Hausknecht, B. **23.** 1174); D. soll Zahlen geben entsprechend P_2H_4 (Croullebois, C. r. **78.** 496; Wurtz, Bl. [2] **21.** 146). In H_2O unlösl., in Alk. und Terpentinöl lösl., die Lsg. zersetzt sich schnell; an der Luft selbstentzündlich, brennt mit weisser Flamme und verbreitet dicken, weissen Rauch; 1 Thl. P_2H_4 macht 500 Thle. PH_3, auch alle anderen brennbaren Gase selbstentzündlich. Durch Licht soll nach: $5P_2H_4 = P_4H_2 + 6PH_3$ Zerfall eintreten (Thénard); das ist bei 10° selbst im direkten Sonnenlichte nicht der Fall; der Zerfall des über H_2O aufgesammelten P_2H_4 erfolgt durch den im H_2O gelösten O (Amato, G. **14.** 57); durch HCl werden fast unbegrenzte Mengen von P_2H_4 zersetzt (Thénard).

Die Konstitution ist durch $H_2P{-}PH_2$ auszudrücken.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff.

PH_3; MG. 33,96; 100 Thle. enthalten 91,17 P, 8,83 H.

Geschichtliches. Wurde von Gengembre 1789 (Crell's Ann. **1.** 450) in der Form des selbstentzündlichen Gases zuerst dargestellt.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich nur im Entstehungszustande, molekularer H ist unwirksam (Fourcroy und Vauquelin, A. ch. **21.** 202). Unter gewissen Umständen wird selbstentzündlicher, unter anderen nicht entzündlicher PH_3 erhalten; die Ursache dieses auffallenden Unterschiedes hat sehr verschiedene Erklärungen gefunden. Dumas (A. ch. **31.** 113) hielt einen grösseren P-Gehalt für die Ursache der Selbstentzündlichkeit, gab dem selbstentzündlichen Gase die Formel PH_2, dem schwerentzündlichen die Formel PH_3; H. Rose (P. A. **6.** 199) zeigte die gleiche Zusammensetzung wie die Gleichheit des SG. beider Gase; glaubte aber, das selbstentzündliche Gas als die H-Verbindung des gewöhnlichen P, das nicht entzündliche als die des amorphen P ansehen zu dürfen; Graham (J. pr. **3.** 400) stellte fest, dass die Entzündlichkeit des Gases nicht von einem Gehalte an P-Dampf, wie vielfach angenommen wurde, herrührt, sondern durch Spuren eines fremden Körpers, der nicht N_2O_3, aber vielleicht eine niedrigere N-O-Verbindung sein könne, bedingt wird; ferner dass die Entzündlichkeit dem Gase genommen werden kann, wenn man es durch poröse Substanzen, wie Kohle, gehen lässt, oder ihm sehr kleine Mengen von metallischem K, Ae.-Dampf beimischt; sowie dass umgekehrt nicht selbstentzündliches Gas durch eine äusserst geringe Menge zugesetzten N_2O_3 selbstentzündlich gemacht werden kann. Leverrier (A. ch. **60.** 174) erkannte in dem gelben Körper, der sich aus selbstentzündlichem PH_3 im diffusen Lichte abscheidet, den festen P_4H_2, dem er jedoch die Formel PH gab, und führte die Entzündlichkeit des PH_3 auf einen kleinen Gehalt an PH_2 (richtig P_2H_4) zurück, durch dessen Zerfall in $PH_3 + PH$ durch das Licht die Selbstentzündlichkeit verschwindet; durch Thénard (A. ch. [2] **14.** 5) wurden diese Beobachtungen insbesondere in der Weise bestätigt, dass entzündliches PH_3 durch starkes Abkühlen und Abscheidung des in ihm dampfförmig vorhandenen P_2H_4 seine Entzündlichkeit verliert. Nach allen Methoden, nach denen neben PH_3 auch P_2H_4 gebildet wird, erhält man selbstentzündliches Gas; doch ist Bildung oder Nichtbildung desselben oft von ganz unbedeutenden Unterschieden in der Bereitung abhängig.

a) Bildung von selbstentzündlichem PH_3. Durch Erhitzen von P mit wässeriger KOH-Lsg.; konz. Kalilauge ist vorzuziehen (Gengembre; H. Rose); das Gas enthält 62,5 Vol.-% H (Dumas); mit mässig konz. Kalilauge erhält man nur 15% PH_3, mit konz. 45% PH_3 (A. W. Hofmann, B. **4.** 200). Durch Erhitzen von P mit $Ca(OH)_2$ (Raymond, A. ch. **10.** 19); das so erhaltene Gas enthält 27 bis 90 Vol.-% H (Dumas); die gewöhnlich als Ausdruck dieser Reaktion benutzte Gleichung: $P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$ gilt so-

mit nur zum Theil, da die Hypophosphite beim Kochen mit H_2O in H und Pyrophosphate zerfallen (Dulong, A. ch. 2. 141; H. Rose). Durch Zersetzung der Phosphide von K, Na, Ca mit H_2O, im Wesentlichen nach: $\overset{II}{R}_3P_2 + 6H_2O = 3R(OH)_2 + 2PH_3$; das aus Calciumphosphid und H_2O von 60 bis 70° erhaltene Gas enthält am meisten P_2H_4 (Thénard); aus Calciumphosphid entwickeltes Gas enthält 13 Vol.-% H (Dumas), 13,5 bis 14,5 Vol.-% H (Buff, P. A. 16. 363), aus Baryumphosphid erhaltenes 43,2 Vol.-% H (Dumas). Aus Kupferphosphid, erhalten durch Kochen von $CuSO_4$ mit P, bei der Einwirkung von gepulvertem KCN bei gewöhnlicher T., von wässeriger Lsg. von KCN beim Erwärmen (Böttger, P. A. 101. 453). Statt der Phosphide kann auch P mit einer H-entwickelnden Mischung verwendet werden; bei Anwendung von Zn und mässig erw., verd. H_2SO_4 oder heisser Lsg. von KOH entsteht selbstentzündlicher PH_3, durch andere Metalle dagegen nicht (Brössler, B. 14. 1757).

b) Bildung von schwerentzündlichem PH_3. Beim Kochen von P mit alkoholischem KOH neben H unter Bildung von KH_2PO_2 und wenig K_2HPO_4 (H. Rose). Durch Zerlegung von Phosphiden; hierbei gibt nur PH_4J mit KOH reines PH_3 (A. W. Hofmann, B. 4. 200), bei längerer Dauer der Entwickelung und zu raschem Zusatze des KOH bildet sich auch hierbei etwas selbstentzündlicher PH_3 (Rammelsberg, B. 6. 88); aus Calciumphosphid mit konz. HCl; aus Sn und HCl auf Zusatz von P (Brössler, B. 14. 1757); aus Zinkphosphid mit HCl oder kochender Kalilauge (Schwarz, D. 191. 396); aus Zn und H_2SO_4, denen P zugesetzt wird, wird nach Davy PH_3 gebildet, das Gas verliert seine P-Reaktion nicht beim Leiten über geschmolzenes KOH, CaO, auf 100° erh. Zn (Dusart, C. r. 43. 1126); ist nach Dumas (A. ch. 31. 135) nur mit P-Dampf gemengter H; aus Kupferphosphid durch Zersetzung mit alkoholischem KCN (Böttger l. c.). Beim Erhitzen von H_3PO_2 (Dulong, A. ch. 2. 141) nach: $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$; von H_3PO_3 (Davy) nach: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$; beim Lösen von Zn, Fe in wässeriger Lsg. von H_3PO_3 (Berzelius) oder der Einwirkung von Zn und H_2SO_4 auf dieselbe (Wöhler). Aus HPO_4 wird mit Zn und H_2SO_4 kein PH_3 gebildet (Fresenius, Fr. 6. 203); die gegentheilige Angabe von Herapath (Pharm. J. Trans. 7. 57) ist unrichtig. Aus Magensaft, Blut und P wird bei längerem Erwärmen auf 35 bis 41° PH_3 entwickelt (Dybkowsky, Tübing. Unters. 1. 49; J. 1866. 735). Aus selbstentzündlichem PH_3 wird durch Leiten durch konz. HCl oder durch den Einfluss des Sonnenlichtes infolge Zerlegung des Dampfes von P_2H_4 nichtentzündlicher PH_3 (Thénard). Die Entzündlichkeit geht verloren beim Aufbewahren über H_2O durch den darin enthaltenen O; durch Zumischen kleiner Mengen von Luft, von ca. 5 Vol. H, 0,05 Vol. HCl, 0,5 Vol. H_2S, 0,33 Vol. NH_3, 0,1 Vol. NO, 2 Vol. CO_2, 1 Vol. C_2H_4; durch Berührung mit konz. H_2SO_4, H_3PO_4, H_3AsO_3, H_3AsO_4, Hg_2O rasch, mit KOH-Lsg. erst nach einigen Stunden; durch K auch nur in Spuren binnen wenigen Minuten; durch geglühte Holzkohle, die aus dem 500fachen Vol. PH_3 ca. 10 Vol. absorbirt, den Rest nichtentzündlich macht, und beim Erwärmen auch solches Gas wieder abgibt; nicht wirken in H_2O abgelöschte Kohle, HgO, Lsg. von $FeSO_4$, Platinschwamm (Graham, J. pr. 3. 400).

Eigenschaften. Farbloses Gas von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruch nach faulen Fischen; irrespirabel; unterhält das Brennen nicht; wenn frei von P_2H_4 nicht bei gewöhnlicher T. entzündlich, wohl aber bei 100° (Thénard), bei 149° (Davy); durch sehr kleine Mengen von P_2H_4 (Thénard), von N_2O_3 oder NO_2 wird es selbstentzündlich (Graham, J. pr. 3. 400; A. W. Hofmann, B. 3. 658). SG. 1,185. Durch Abkühlen auf —90° flüss.; Sied. des flüss. PH_3 ca. —85°; bei —133,5° fest, S. des festen —132,5° (Olszewski, M. 7. 371). Der Brechungsexponent des unter 30 Atm. kondensirten PH_3 1,317 bei 17,5° für D, 1,323 bei 11° für Sonnenlicht (Bleekrode, R. 4. 77). Die Bildungswärme 36,6 Cal. (Ogier, C. r. 87. 210). Ist sehr giftig; 1 Vol. PH_3 auf 5000 Vol. Luft wirkt nach halbstündigem Einathmen auf kleinere Thiere tödtlich; das Blut ist dunkel, venös; die Lunge entzündet; verschiedene Körpertheile enthalten P (Clark und Henderson, Ch. N. 39. 102). 1 Vol. H_2O absorbirt 0,1122 Vol. (Dybkowski), 0,125 Vol. (Davy) nichtentzündlichen PH_3; 0,018 Vol. (Gengembre), 0,0214 Vol. (Henry), 0,025 Vol. (Davy), 0,125 Vol. (Dalton), 0,250 Vol. (Raymond) selbstentzündlichen PH_3; solches H_2O riecht wie das Gas, schmeckt herbe, fade, widrig (Raymond), äusserst bitter (Thomson); entwickelt beim Erwärmen unveränderten PH_3; leuchtet nicht im Finstern; durch Luft und Licht wird der gelöste PH_3 zersetzt unter Freiwerden von H und Abscheidung von amorphem P. Defibrinirtes und mit Luft geschütteltes Hundeblut absorbirt 0,2673 Vol., O-freies Blut 0,13 Vol. nichtentzündlichen PH_3 (Dybkowski).

PH_3 wird durch den elektrischen Funken in amorphen P und das 1,5 fache Vol. H zerlegt; ebenso durch eine durch den Strom glühend gemachte Spirale von Fe- oder Pt-Draht, wobei Platinphosphid entsteht (Buff und A. W. Hofmann, A. 113. 129). Bei kürzerer Einwirkung des Funkens entsteht aus nichtentzündlichem PH_3 durch Bildung von P_2H_4 selbstentzündlicher (Graham l. c.); ebenso wirken dunkle Entladungen (Berthelot, C. r. 82. 1360). In Luft und bei gewöhnlichem Druck und T. verbrennt P_2H_4-haltiger PH_3 unter Bildung eines dicken, weissen Ringes von H_3PO_4; selbst bei —15° tritt noch Entzündung ein (H. Rose); in O ist die Verbrennung lebhafter, bei grösseren Mengen PH_3 explosionsartig; dabei scheidet sich etwas amorpher P ab (Davy); P_2H_4-freier PH_3 entzündet sich ausser in höherer T. auch durch Verminderung des Druckes (Labillardière, A. ch. 6. 304). Cl bringt PH_3 zur Entzündung mit glänzendem, weissgrünem Lichte; Cl-Wasser und HClO zersetzen es. Br zersetzt es zu HBr und P (Balard); J zu PJ_2, HJ und H (Thomson), bei gelindem Erwärmen bilden sich PJ_2 und PH_4J (A. W. Hofmann, A. 103. 355). S in PH_3 erh. bildet H_2S und Phosphorsulfid (Thomson; Vauquelin; Dumas; Davy; Jones, Soc. 1876. 1. 641); SO_2 und H_2SO_4 zersetzen ihn, N_2O, NO, HNO_3, H_3AsO_4 ebenfalls. Durch Metalle, wie Sb, K, Zn, Cu, Fe, wird unter Bildung von Phosphiden H frei gemacht (Davy; Dalton; Dumas; Buff). Beim Einleiten in die wässerigen Lsgn. von Alkalien, Erdalkalien, Erden entstehen Hypophosphite oder Hypophosphite und Phosphate (Winkler, P. A. 111. 443); fällt aus wässerigen Lsgn. der Salze von Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu, Fe, Co, Ni, Pt, Rh, Ir keine Phosphide, wohl aber aus denen von Tl, Ag, Hg, Au, Pd;

trockenes $Hg(NO_3)_2$ und $AuCl_3$ werden nicht zersetzt, wohl aber $AgNO_3$ und $Pd(NO_3)_2$ (Böttger. Beitr. 2. 116).

Mit manchen Chloriden gibt PH_3 Phosphide, wie mit Bi- und Cu-Salzen, oder dieselben werden reduzirt, wie $TlCl_3$ zu Tl, $CuCl_2$ zu Cu_2Cl_2, Fe_2Cl_6 zu $FeCl_2$, $AuCl_3$ zu Au; gewöhnlich treten beide Reaktionen gleichzeitig ein (Kulisch, A. 231. 327).

Mit einer Anzahl von Halogenverbindungen vereinigt sich PH_3 additionell; so mit HCl, HBr, HJ zu $PH_4.Cl$, $PH_4.Br$, $PH_4.J$ (H. Rose); mit $SbCl_3$; mit $SiCl_4$ zu $2PH_3.SiCl_4$ (Besson, C. r. **110.** 80, 240, 516), mit $TiCl_4$ (H. Rose); von einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl oder KCl-Lsg. wird es unter Bildung von $2PH_3.Cu_2Cl_2$ quantitativ aufgenommen; die Verbindung kann als Cuprosodiphosphoniumchlorür $(Cu_2H_6)P_2.Cl_2$ angesehen werden, kryst. in farblosen Nadeln; ihre Lsg. gibt bei gelindem Erwärmen circa das 80fache Vol. PH_3, das, durch HCl geleitet, nichtentzündlich ist (Riban, C. r. **88.** 581); mit Al_2Cl_6 (H. Rose); mit BBr_3 entsteht bei gewöhnlicher T. $PH_3.BBr_3$; bei 300° spalten sich unter Bildung von BP 3 Mol. HBr ab (Besson, C. r. **113.** 78); Cu_2J_2 verhält sich wie Cu_2Cl_2 (Riban l. c.); mit BFl_3 entsteht $PH_3.BFl_3$ (Riban); mit Arsenhalogenverbindungen vereinigt es sich nicht (Riban). Mit konz. H_2SO_4 bildet PH_3 eine sehr unbeständige Verbindung.

Die Phosphide oder P-Metalle stehen zu den Phosphorwasserstoffen in einer ähnlichen Beziehung wie die Sulfide zum H_2S, Selenide zum H_2Se; es sind jedoch vielfach die Verbindungen nicht durch einfache Formeln ausdrückbar, auch fehlt ihnen der Charakter von Salzen. Dieselben entstehen durch direkte Vereinigung von P mit Metallen in höherer T. bei Luftabschluss, am besten in einer H- oder CO_2-Atm.; durch Einwirkung von P auf Metalloxyde neben Phosphaten; durch Erhitzen von Metallen oder Metalloxyden in PH_3; auch durch Erhitzen gewisser Phosphate mit Kohle. Näheres bei den einzelnen Metallen.

Phosphoniumhydroxyd.

$PH_4.OH$(?).

Nach Cailletet und Bordet (C. r. **95.** 58) bildet sich beim Komprimiren von PH_3 bei Gegenwart von H_2O im Cailletet'schen Apparate flüss. PH_3, der auf dem H_2O schwimmt; durch plötzliche, theilweise Entspannung überzieht sich das Innere der Röhre mit einem weissen, krystallin. Körper, der bei vollständigem Aufheben des Druckes unter reichlicher Gasentwickelung verschwindet. Die Bildung erfolgt bei +2,2° unter 2,7 Atm. Druck, bei 20,0° unter 15,1 Atm.; der kritische Punkt ist bei 28°. Cailletet und Bordet sehen ihn als $PH_4.OH$ an.

Chlorphosphonium PH_4Cl. Von Rose (P. A. **24.** 151; **46.** 636) und Bineau (A. ch. **68.** 431) ohne Erfolg darzustellen versucht; bildet sich nach Ogier (C. r. **89.** 705) beim Komprimiren gleicher Volumen PH_3 und HCl bei 14° unter 20 Atm. Druck in der Form von kleinen, glänzenden Kryst.; der nicht kondensirte Rest der Gase wird beim

Entspannen in der Form von Schneeflocken erhalten; ohne höheren Druck erfolgt Vereinigung bei —30 bis 35°; durch flüss. SO_2 abgekühlte Gase vereinigen sich schon unter einem Druck von 2 Atm. (Lemoine, Bl. [2] 33. 194).

Bromphosphonium PH_4Br. Von Serullas (A. ch. **48.** 91; Schw. **64.** 238) durch Vereinigung von trockenem PH_3 mit gasförmigem HBr, auch aus $SiBr_4$ und feuchtem PH_3; von Ogier (C. r. **89.** 705) durch Einleiten von PH_3 in abgekühlte, ges. Lsg. von HBr dargestellt; durch Dekantiren des nach letzterer Methode erhaltenen Niederschlages und Sublimation im geschlossenen Rohre gereinigt. Farblose, durchsichtige, auch undurchsichtige Würfel (Serullas); Sied. ca. 30°; D. 1,906, berechnet für $PH_3 + HBr$ 1,986 (Bineau, A. ch. **68.** 430); Bildungswärme 23,03 Cal. (Ogier). Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, zerfällt mit H_2O unter heftigem Aufkochen in die beiden Komponenten (Serullas).

Jodphosphonium PH_4J. Von Labillardière (A. ch. **6.** 304) entdeckt.

Entsteht durch direkte Vereinigung der möglichst trockenen Gase bei gewöhnlicher T. und gewöhnlichem Druck (Labillardière). Durch Erhitzen von P mit J und H_2O, wobei zuerst HJ entsteht; wird nach der Gleichung $2P + 2J + 4H_2O = H_3PO_4 + PH_4J + HJ$ operirt, so ist die Ausbeute viel kleiner als die theoretische (Serullas, J. chim. méd. **8.** 6; H. Rose, P. A. **24.** 151); bei Einhaltung der Verhältnisse 100 Thle. P, 170 Thle. J und 60 Thle. H_2O entsprechend $13P + 9J + 19H_2O = 3H_4P_2O_7 + 7PH_4J + 2HJ$ (A. W. Hofmann, B. **6.** 286) beträgt dieselbe 93% statt berechnet 99,2% des angewendeten J. Durch Erhitzen von amorphem P mit konz. HJ auf 160° durch mehrere Stunden im geschlossenen Rohre (Oppenheim, Bl. [2] **1.** 163). Durch gelindes Erwärmen von J in trockenem PH_3 nach: $5J + 4PH_3 = PJ_2 + 3PH_4J$ (A. W. Hofmann, A. **103.** 355). Durch Erwärmen von PJ_2 mit H_2O auf dem Wasserbade nach: $PJ_2 + 4H_2O = H_3PO_4 + PH_4J + HJ$ (Beckerhinn, A. W. **62.** 420); dabei entsteht zuerst H_3PO_2 und erst durch Einwirkung von HJ auf dieselbe das PH_4J (Lissenko, B. **9.** 1313).

Grosse, wasserhelle, diamantglänzende Kryst.; reguläre Würfel (Labillardière; Gay-Lussac), quadratische Säulen mit abgestumpften Ecken und Kanten (Rose, P. A. **46.** 636). Sied. ca. 80° (Bineau); sublimirbar, ohne zu schmelzen (H. Rose). Ob zur Darstellung aus PH_3 selbstentzündliches oder nichtentzündliches Gas benutzt wird, ist gleichgültig, das Produkt ist stets das gleiche (Rose; Leverrier, A. ch. **60.** 192). Bildungswärme 24,17 Cal. (Ogier, C. r. **89.** 705). PH_4J wird durch H_2O und Alkalien unter Bildung von PH_3 neben HJ resp. Jodiden zersetzt (Labillardière; Rose); diese Zersetzung liefert den reinsten PH_3 (vergl. diesen; A. W. Hofmann); $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3, auch deren trockene Salze zersetzen es unter Entflammung, $HClO_4$ und Salze wirken nur in der Wärme und ruhig (Serullas); H_2SO_4 bildet P, J und aus sich entwickelndem H_2S und SO_2 auch S; NH_3 macht PH_3 frei unter Bildung von NH_4J (Labillardière); HNO_3 bewirkt Entflammung, Nitrate zersetzen es in der Wärme ruhig und langsam; Ag_2O bildet AgJ und PH_3; $AgNO_3$ wirkt heftig ein unter Bildung von AgJ und Ag_3PO_4; Hg_2Cl_2 gibt Hg_2J_2, HCl und PH_3;

Hg_2Br_2 Hg_2J_2 ausserdem PH_4Br; $Hg(CN)_2$ gibt wie andere Cyanide HgJ_2, CNH und PH_3 (Serullas). Mit absolutem Alk. entstehen PH_3 und C_2H_5J (Serullas).

Phosphoniumsulfat $(PH_4)_2SO_4$ (?). Von H_2SO_4 wird PH_3 absorbirt, doch wird die Flüss. bald zersetzt, indem S, SO_2 und H_3PO_4 entstehen; frisch bereitet in H_2O getröpfelt entwickelt sie nicht entzündlichen PH_3 (Buff, P. A. **16.** 366; H. Rose, ib. **24.** 139); wird dagegen in H_2SO_4 bei —20 bis 25° PH_3 eingeleitet, so entsteht eine syrupdicke Flüss., und gleichzeitig scheidet sich eine sehr zerfliessliche, krystallin., feste, weisse Masse aus, die in H_2O geworfen unter Zischen PH_3 entwickelt, bei gewöhnlicher T. mit H_2O in S, H_2S, SO_2 und verschiedene P-O-Verbindungen zerfällt; sie scheint $(PH_4)_2SO_4$ zu sein (Besson, C. r. **109.** 644).

Phosphor und Sauerstoff.

Mit Sicherheit sind von Verbindungen der beiden Elemente bekannt: zwei Anhydride P_2O_3 und P_2O_5, vielleicht P_2O_4; von H-haltigen Verbindungen Oxyphosphorwasserstoff $P_4H(OH)$, unterphosphorige Säure H_3PO_2, phosphorige Säure H_3PO_3 und mehrere Polysäuren derselben, Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$, Orthophosphorsäure H_3PO_4, Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$, Metaphosphorsäure HPO_3, sowie Polymere der letzteren.

Oxyphosphorwasserstoff.

$P_4H(OH)$.

Nach Franke (J. pr. [2] **35.** 341) ist das von Leverrier (A. ch. **60.** 174) beschriebene sogen. Phosphoroxyd, dessen Existenz auch noch neuerer Zeit mehrfach (Reinitzer und Goldschmidt, B. **13.** 847; Thorpe und Tutton, Ch. N. **61.** 212) behauptet wurde, nichts anderes als ein Hydroxylprodukt des festen P_4H_2.

Bildung. Nach Leverrier (l. c.) durch Oxydation von P bei Anwesenheit von so viel PCl_3, dass ersterer nur wenig davon bedeckt ist; an der Oberfläche entsteht eine dicke, weisse Kruste von sogen. phosphatischer Säure (vergl. Unterphosphorsäure), auf dem P eine gelbe Schicht, die phosphorsaures Phosphoroxyd sein sollte. Wenn nach 48 Stunden die Menge desselben nicht zunimmt, wird das PCl_3, welches zu einer neuen Darstellung benutzt werden kann, abgegossen, und die P-Stücke werden einzeln, so dass keine Erhitzung eintritt, in kaltes H_2O eingetragen, in welchem sich die gelbe Substanz mit gleicher Farbe löst; die vom unverändert gebliebenen P abgegossene gelbe Lsg. gibt beim Erwärmen auf 80° einen flockigen Niederschlag von Phosphoroxydhydrat, indess H_3PO_4 gelöst bleibt; das auf dem Filter mit warmem H_2O gewaschene Phosphoroxydhydrat wird in eine Schale gespült und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet; nach Reinitzer und Goldschmidt (B. **13.** 847) bei der Einwirkung von Zn auf $POCl_3$, nicht durch P, durch welchen ein von dem sogen. Phosphoroxyd verschiedener Körper gebildet

wird. Franke (l. c.) löst 4 At. P und 2 At. J in CS_2; unter Abkühlung und Verschwinden der Farbe des J entsteht eine bernsteingelbe Lsg. von P_4J_2, die in kleinen Antheilen in H_2O gegossen, dasselbe unter Entfärbung des CS_2, schön goldgelb färbt; beim Erwärmen der Lsg. auf 80° fällt eine grosse Menge gelber Flocken aus, die, mit H_2O bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden. Die Bildung dieses Körpers kann ausgedrückt werden durch: $2P_4J_2 + 9H_2O = P_4H(OH).HJ + 4H_3PO_2 + 3HJ$; die Abscheidung beim Erwärmen der Lsg. beruht auf der Spaltung des HJ-Salzes. Aus festem P_4H_2 entsteht durch alkoholisches KOH nach: $P_4H_2 + KOH = P_4H(OK) + H_2$ ein Salz, aus dem durch schwache Säuren $P_4H(OH)$ gefällt wird.

Eigenschaften. Gelbes Pulver, schwerer als H_2O; trocken ohne Geruch und Geschmack; reagirt frisch bereitet schwach alkalisch, nach längerem Liegen in Folge von Zersetzung sauer (Franke); durch längeres Erhitzen auf 300° färbt es sich lebhaft roth, verliert die Fähigkeit, sich mit Alkalien zu verbinden (vergl. Bildung von amorphem P) (Leverrier). Hält energisch H_2O zurück (Reinitzer und Goldschmidt). Bei Abschluss der Luft über 360° erh., zerfällt es in verdampfenden P und zurückbleibendes P_2O_5, in trockener Luft bis 300° unveränderlich, entzündet sich bei dem Sied. des P, an feuchter Luft bildet es PH_3 (Leverrier), unter H_2O zersetzt es sich langsam, an der Luft dagegen, besonders wenn es feucht ist, ziemlich rasch nach: $3P_4H(OH) + 9H_2O = 6H_3PO_2 + 2PH_3 + P$, resp. in Folge Aufnahme von O_2 durch H_3PO_2 in H_3PO_4, PH_3 und P (Franke). Das K-Salz reagirt mit KOH nach: $3P_4H(OK) + 6H_2O + 3KOH = 6KH_2PO_2 + 2PH_3 + 4P$; hieraus erklärt sich die Zersetzung des P_4H_2 und wahrscheinlich beruht die Darstellung von PH_3 nach den üblichen Methoden auf einer intermediären Bildung von $P_4H(OH)$ (Franke). In trockenem, wie feuchtem Cl entzündet es sich; HCl verändert es auch in der Hitze nicht (Leverrier).

Ueber die von Leverrier beschriebenen Verbindungen mit H_2O, Basen, H_3PO_4 vergl. das Original.

Phosphorsuboxyde.

Phosphoroxyd. Rothe Phosphorsubstanz.

Durch unvollständige Verbrennung von P in Luft oder durch O unter H_2O (Vogel, Gilb. **45.** 63; **48.** 375; Pelouze, J. chim. méd. **8.** 530; Böttger, P. A. **101.** 453), durch Schmelzen von P mit NH_4NO_3 (Marchand, J. pr. **13.** 442), durch Kochen von P mit wässeriger Lsg. von HJO_3 und HJO_4, oder mit wässeriger Lsg. von $NaJO_3$ und verd. H_2SO_4 (Bengieser, A. **17.** 258) entstehen gelbe oder rothe, in H_2O unlösl. Massen, die durch H_2O von H_3PO_4, durch Alk. und CS_2 von P befreit, geruch- und geschmacklose, in H oder N bis 300° beständige Pulver darstellen und in höherer T. nach: $5P_4O = P_2O_5 + 18P$ zerfallen (Leverrier); in trockener Luft unveränderlich, in feuchter

sich langsam oxydirend; beim Erhitzen in Luft entzündlich, geben mit Cl unter Entflammung P_2O_5 und PCl_5, mit Alkalien PH_3 und Phosphate; unlösl. in H_2O, Alk., Ae.; ihre Zusammensetzung soll P_4O sein. Schrötter hält dieselben für amorphen P von verschiedener Reinheit und Zertheilung.

Phosphoroxyde von Gautier (C. r. 76. 49, 173). P_5H_3O bildet sich durch Zersetzung von P_2J_4 bei Zugabe einer grösseren Menge von H_2O auf einmal nach: $6P_2J_4 + 24H_2O = P_5H_3O + 3H_3PO_4 + 3H_3PO_3 + H_3PO_2 + 24HJ$; beim Erwärmen entsteht auch PH_3; die gewöhnliche Zersetzung von P_2J_4 verlauft nach: $P_2J_4 + 5H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_2 + 4HJ$. Fällt aus der Flüss., in der es entsteht, als gelbe, amorphe, geschmack- und geruchlose, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösl. Flocken aus; in trockener Luft bei 100° noch unverändert, in feuchter Luft oxydabel; HNO_3 oxydirt es mit explosionsartiger Heftigkeit; H_2SO_4 wirkt schwächer; detonirt mit $KClO_3$ gemengt durch Stoss und Schlag; mit CuO brennt es ruhig ab; beim Erhitzen in trockener CO_2 gibt es bei 135° PH_3, bei 275° weder PH_3 noch P-Dampf, bei 350° dest. der Rückstand wie gewöhnlicher P; durch Alkalien, auch verd., tritt Zersetzung ein nach: $P_5H_3O + 5KOH + 4H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2 + K_2HPO_4 + 6H$; NH_3 färbt es braun, durch HCl wird die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt. Bei der Analyse wurden 90,04 % P gefunden, was allerdings eher auf P_5H_3O mit berechnetem P 89,08 %, als auf $P_4H(OH)$ mit berechnetem P 86,20 % passt, obwohl in den Eigenschaften der Körper Gautier's mit Franke's $P_4H(OH)$ in den meisten Stücken übereinstimmt.

P_4HO bildet sich beim Erhitzen von kryst. H_3PO_3 mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte PCl_3 auf 79° nach: $11PCl_3 + 27H_3PO_3 = 4P_4HO + 11H_4P_2O_7 + 33HCl$ als schön gelbe, amorphe Substanz; bei 80° dargestellt, ist es orangefarben; bei 100° bilden sich amorpher P, H_3PO_4 und HCl, bei 170° amorpher P, H_3PO_3, $H_4P_2O_7$ und HCl. P_4HO ist in trockener Luft unveränderlich, an feuchter langsam oxydabel; unlösl. in H_2O, Alk., Ae., Benzol, $CHCl_3$, Terpentinöl auch bei 150°, Glycerin, Essigsäure, H_3PO_3, PCl_3, $SbCl_3$; sehr beständig, in trockener CO_2 bis 240 bis 250° unverändert, entwickelt es in höherer T. PH_3 und gibt gewöhnlichen P; mit $KClO_3$ gemischt durch Schlag detonirend, mit CuO ruhig entzündbar; kalte verd. HNO_3 ohne Wirkung, konz. HNO_3 bewirkt Entzündung und Verbrennung mit lebhaftem Glanze; konz. H_2SO_4 wirkt erst bei 200° ein; mit H_2O auf 170° erh. gibt es PH_3, H_3PO_2 und H_3PO_3; verd. Alkalien bilden H_2, PH_3, Hypophosphit und Phosphat, daneben vielleicht amorphen P; mit NH_3 vereinigt es sich in der Kälte; die Verbindung gibt allmählich das NH_3 von selbst ab, HCl regenerirt P_4HO sofort. Der Körper ist möglicherweise mit dem Phosphoroxyd Leverrier's identisch, enthält bestimmt H.

Unterphosphorige Säure.

Hypophosphorige Säure.

H_3PO_2; Konstitutionsformel $O = PH_2(OH)$; MG. 65,88; 100 Thle. enthalten 47,00 P, 4,55 H, 48,45 O.

Das Anhydrid dieser Säure ist nicht bekannt. Das Hydrat wurde von Dulong (A. ch. 2. 141) 1816 entdeckt, von Rose (P. A. 9. 225, 361; 12. 77, 288) näher untersucht.

Bildung und Darstellung. In der Form von Salzen beim schwachen Erhitzen von P mit $Ca(OH)_2$, beim Kochen von P mit Kalkmilch, $Ba(OH)_2$-Lsg., wässeriger oder alkoholischer Lsg. von KOH; mit wässerigem KOH entsteht daneben viel, mit alkoholischem KOH wenig K_2HPO_4 (Rose); bei der Zersetzung der Phosphide von Ca, Sr, Ba (Dulong); beim Kochen von BaS-Lsg. mit P bis zum Aufhören der Gasentwickelung (Wurtz, A. 43. 318; 58. 49); beim Einleiten von PH_3 in wässerige Lsg. der Alkalien und alkalischen Erden (Winkler, P. A. 111. 443); als freie Säure durch langsame Zersetzung von P_2H_4 mittelst O (Wurtz l. c.); durch Erhitzen von P mit syrupdicker H_3PO_4 auf 200° (Oppenheim, Bl. [2] 1. 163).

Zur Darstellung erh. man P mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$, wobei nach: $3R(OH)_2 + 8P + 6H_2O = 3R(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$ Hypophosphit entsteht; Ba-Salz wird mit verd. H_2SO_4, Ca-Salz, damit vollständige Abscheidung von CaC_2O_4 erfolgt, in grosser Verdünnung mit Oxalsäure gefällt; in letzterem Falle ist der Niederschlag gut filtrirbar, was bei $BaSO_4$ nicht der Fall ist (Lunau, Ph. C. 29. 370); die durch Filtriren oder Dekantiren erhaltene verd. Lsg. der H_3PO_2 wird auf freiem Feuer auf ein Zehntel des ursprünglichen Volumens eingedampft, sodann in Pt-Gefässen, ohne dass Sieden eintritt, auf 130 bis 138° gebracht und nochmals filtr.; beim Abkühlen auf etwas unter 0° erfolgt Krystallisation von selbst oder beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe (Thomsen, B. 7. 994); sonst zähe, sehr saure Flüss. (Dulong).

Eigenschaften. Weisse, grosse Kryst.-Blätter; S. 17,4°; entstehen auch aus nicht ganz konz. Lsgn. durch Eintragen einiger Kryst. der Säure. SG. der geschmolzenen Säure 1,493 bei 18,8° (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 212); Schmelzwärme der Kryst. —2310 cal.; Lösungswärme der Kryst. —170 cal., der Flüss. +2410 cal. (Thomsen l. c.). Gibt nur eine Reihe von Salzen (Hypophosphite) RH_2PO_2 und muss demnach als einbasische Säure angesehen werden (Wurtz, A. 43. 318; 58. 49; Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 194); ihre Konstitution ist auszudrücken durch $O = PH_2(OH)$. Die Salze sind lösl. in H_2O, zum Theil an der Luft zerfliesslich; mehrere auch lösl. in Alk.

Beim Erhitzen zerfällt die freie Säure vollständig nach: $2H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$; die Salze bilden nach einer komplizirten Reaktion Pyrophosphate, PH_3, P und H (Dulong; Rose); durch H in statu nascendi gehen die Säure und die Salze in saurer Lsg. in PH_3 über

(Wurtz l. c.); durch den O der Luft wird H_3PO_2 in H_3PO_3 verwandelt (Rammelsberg, B. 1. 185); die trockenen Salze sind an der Luft beständig, in Lsg. gehen sie nach: $RH_2PO_2 + O = RH_2PO_3$ in saure Phosphite über (Wurtz); bei Abschluss der Luft und bei Fehlen von überschüssigem Alkali gekocht, sind sie unveränderlich; bei Gegenwart von Alkali und um so rascher, je konzentrirter die Lsg., zerfallen sie nach: $RH_2PO_2 + H_2O = RH_2PO_3 + H_2$ (Wurtz); durch Cl (Dulong), HNO_3 (Rose) werden sie in wässeriger Lsg. zu H_3PO_4 oxydirt; ebenso durch H_2SO_4 unter Abscheidung von S und Bildung von SO_2 (Wurtz); mit PCl_3 reagirt H_3PO_2 nach: $3H_3PO_2 + PCl_3 = 2H_3PO_3 + 3HCl + P_2$; mit PCl_5 nach: $H_3PO_2 + 3PCl_5 = 2POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$; mit $POCl_3$ nach: $3H_3PO_2 + 3POCl_3 = 3H_3PO_3 + PCl_3 + 6HCl + P_2$ (Geuther, J. pr. [2] 8. 359); leicht reduzirbaren Metalloxyden wird O entzogen (Dulong; Rose); mit PbO_2 entsteht nach: $PbO_2 + H_3PO_2 = H_2O + PbHPO_3$ neutrales Phosphit (Wurtz); aus Lsg. von $CuSO_4$ wird Cu_2H_2, in höherer T. Cu neben sich entwickelndem H gefällt (Wurtz); aus Lsgn. von Ag- und Au-Salzen werden die Metalle, aus $HgCl_2$-Lsgn. entweder Hg_2Cl_2 oder auch Hg gefällt (Rose); durch $KMnO_4$ erfolgt nur theilweise Oxydation zu H_3PO_4 (Péan de Saint Gilles, A. ch. [3] 55. 374; vergl. auch Amat, C. r. 111. 676).

Phosphortrioxyd.

Wasserfreie phosphorige Säure, Phosphorigsäureanhydrid, Unvollkommene Phosphorsäure.

P_4O_6; MG. 219,60; 100 Thle. enthalten 56,39 P, 43,61 O.

Geschichtliches. Dass die bei langsamer Verbrennung des P entstehende Verbindung andere Eigenschaften besitzt als P_2O_5, beobachtete Lavoisier schon 1777; erstere wurde als Acidum phosphori per deliquium (vergl. $H_4P_2O_6$), von 1787 ab als Acide phosphoreux unterschieden; die Verbindungen dieser Säure wurden von Fourcroy und Vauquelin 1797 untersucht; die aus PCl_3 darstellbare H_3PO_3 erhielt Davy 1812 und unterschied sie von der von Dulong 1816 durch langsame Verbrennung von P dargestellten Säure, für die nun der Name Acide phosphatique eingeführt wurde; Davy hielt diese, die jetzt als Unterphosphorsäure bezeichnet wird, noch 1818 für ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure (Kopp, Gesch. 3. 334); reines P_4O_6 ist erst 1890 von Thorpe und Tutton (Ch. N. 61. 212) dargestellt und 1892 (Ch. N. 64. 304) näher untersucht worden.

Bildung. Bei unvollkommener Verbrennung von P in Luft, die entweder nur in kleinen Mengen oder grosser Verdünnung zutreten darf; dabei entstehen unter geringer Entwickelung von Wärme und im Dunkeln wahrnehmbarem Leuchten weisse, nach Knoblauch riechende Nebel, die sich als weisses, pulveriges Sublimat absetzen (Steinacher, Gehl. Ann. 1. 681; Berzelius, Lehrb. 2. 67); dieses Sublimat galt früher allgemein als Phosphorigsäureanhydrid, eine Angabe, die in alle Lehrbücher übergegangen ist. Dasselbe gibt beim Behandeln mit H_2O

allerdings H_3PO_3, daneben aber auch H_3PO_2, H_3PO_4 und das von Leverrier dargestellte phosphorsaure Phosphoroxyd (vergl. Oxyphosphorwasserstoff), ist somit ein Gemenge (Reinitzer, B. **14.** 1884); enthält nach Cowper und Lewes (Ch. N. **48.** 224) 4,7 P_4O_6, 78,2 P_2O_5 neben 17 P; dem Gehalte an P verdankt auch das vermeintliche Anhydrid die Eigenschaft, sich am Lichte roth zu färben, was jedoch nur auf die Bildung von amorphem P aus dem gewöhnlichen P zurückzuführen ist.

P_4O_6 entsteht wirklich bei vorsichtig geleiteter, langsamer Verbrennung von P in Luft (Thorpe und Tutton l. c.); auch aus H_3PO_3 und PCl_3 (Nacquet, Grundzüge **1868.** 218).

Eigenschaften. Weisse, voluminöse, leichtflüchtige, sublimirbare Masse von knoblauchartigem Geruch, saurem Geschmack; durch freiwillige Sublimation im Vakuum grosse Kryst.; in dieser Form lichtbeständig; nach dem Schmelzen und Erstarren als wachsartige Masse, am Lichte veränderlich (Thorpe und Tutton, Ch. N. **64.** 304); auf trockenes Lackmuspapier ohne Wirkung, feuchtes stark röthend (Steinacher); S. 22,5°; Erstarrungspunkt 21°; durch Erstarren von geschmolzenem P_4O_6 mitunter zolllange Säulen; SG. 1,9358 bei 24,8°, bezogen auf H_2O von 4°; Sied. in einer Atmosphäre von N oder CO_2 173°; D. entsprechend P_4O_6, wie bei As und Sb; Gefrierpunktserniedrigung in Benzol stimmt auf P_4O_6; das At.-Vol. des O = 7,8 gesetzt und unter Annahme einfacher Bindungen ist das At.-Vol. des P in P_4O_6 20,9, gleich dem des freien P (Thorpe und Tutton, Ch. N. **61.** 212). Heftig giftig (Wöhler und Frerichs, A. **65.** 347; Thorpe und Tutton l. c.); nicht giftig (Personne; Dybkowsky, Tübing. Unters. **1.** 49).

Wird am Lichte schnell gelb bis dunkelroth; zerfällt bei 300 bis 400° nach: $2P_4O_6 = 3P_2O_4$ (Tetroxyd) $+ 2P$; mit kaltem H_2O entsteht nur wenig H_3PO_3, mit heissem H_2O unter explosionsartiger Heftigkeit rothes Suboxyd, wohl $P_4H(OH)$, H_3PO_4 und PH_3; oxydirt sich an der Luft schnell zu P_2O_5; mit Cl reagirt es nach: $P_4O_6 + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 2PO_2Cl_2$ (Thorpe und Tutton, Ch. N. **61.** 212); mit HCl nach: $P_4O_6 + 6HCl = 2PCl_3 + 2H_3PO_3$, weiterhin H_3PO_4, P und HCl gebend; mit Br nach: $5P_4O_6 + 40Br = 8PBr_5 + 6P_2O_5$, weiterhin nach: $PBr_5 + P_2O_5 = POBr_3 + 2PO_2Br$; J in CS_2 gelöst gibt bei 150° PJ_3; S im geschlossenen Rohre bei 160° $P_4O_6S_4$ (siehe dieses); SO_3 und H_2SO_4 werden zu SO_2 reduzirt nach: $P_4O_6 + 4SO_3 = 2P_2O_5 + 4SO_2$ und $P_4O_6 + 4H_2SO_4 = 2H_4P_2O_7 + 4SO_2$; S_2Cl_2 reagirt nach: $P_4O_6 + 6S_2Cl_2 = 2POCl_3 + 2PSCl_3 + 2SO_2 + 8S$; NH_3 bildet $OPH(NH_2)_2$, Phosphorigsäurediamid, und $OPH(ONH_4)_2$; PCl_5 reagirt energisch unter Bildung von $POCl_3$ und PCl_3; PCl_3 bei 173° unter Bildung von PCl_5, P_2O_5 und amorphem P; H, SO_2, N, NO, PH_3, CO, CO_2, $(CN)_2$, C_2H_4 sind ohne Wirkung (Thorpe und Tutton, Ch. N. **64.** 304).

Die Konstitution muss, von $\overset{III}{P}$ abgeleitet, sein:

$$\begin{array}{ccc} P & \begin{matrix} -\;O\;- \\ -\;O\;- \end{matrix} & P \\ | & =O \quad O= & | \\ P & \begin{matrix} -\;O\;- \\ -\;O\;- \end{matrix} & P \end{array}.$$

Phosphorige Säure.

H_3PO_3; Konstitutionsformel: $O=PH(OH)_2$; MG. 81,84; 100 Thle. enthalten 67,08 P_2O_3, 32,92 H_2O.

Geschichtliches siehe bei P_4O_6.

Bildung und Darstellung. Aus P_4O_6 und H_2O; durch Oxydation von P mit HNO_3 neben H_3PO_4, die um so reichlicher entsteht, je konzentrirter die HNO_3; durch Oxydation von H_3PO_2 und Hypophosphiten (vergl. diese); bei der Einwirkung von P auf konz. Lsg. von $CuSO_4$ bei Luftausschluss, wobei Cu und Kupferphosphid, H_3PO_3 und freie H_2SO_4 entstehen nach: $3CuSO_4 + 4P + 6H_2O = Cu_3P_2 + 2H_3PO_3 + 3H_2SO_4$, und durch Neutralisation der Hälfte der Lsg. mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ und Zugabe der anderen Hälfte $BaSO_4$ und freie H_3PO_3 sich bilden (Schiff, A. **114**. 200); durch Zersetzung von PCl_3, PBr_3, PJ_2, PJ_3 mit H_2O oder Verbindungen, die solches enthalten oder geben.

Zur Darstellung wird die nach Schiff bereitete Lsg. von H_3PO_3 nach mehrtägigem Stehen im verschlossenen Gefässe abfiltr., rasch abgedampft, am besten durch Dest. in einer Retorte, und wenn der Dest.-Rückstand PH_3 zu entwickeln beginnt, in einer Schale in das Vakuum gebracht, wo nach einigen Tagen (Dulong; Wurtz, A. **43**. 318; **58**. 49), oder durch Abkühlen (Davy) Krystallisation erfolgt. Zur Darstellung aus PCl_3 lässt man auf PCl_3 Oxalsäure einwirken nach: $PCl_3 + 3C_2H_2O_4 = H_3PO_3 + 3CO_2 + 3CO + 3HCl$, und führt die schon in der Kälte eintretende heftige Reaktion durch mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende, bis die anfangs schäumende Masse zur klaren Flüss. wird, die beim Erkalten erstarrt (Hurtzig und Geuther, A. **111**. 159); man lässt in gekühltes H_2O unter Umschütteln PCl_3 einfliessen, so lange noch nennenswerthe Reaktion eintritt, konz. durch Abdampfen, wobei die nach: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$ entstandene HCl entweicht, und lässt nach Erhitzen bis auf 180° durch Abkühlen kryst.; mitunter erfolgt die Krystallisation schnell, bisweilen erst nach längerer Zeit; schnell beim Einwerfen eines Kryst. von H_3PO_3 unter Entwickelung von Wärme (Thomsen, B. **7**. 996). Die Zersetzung von PCl_3 mit H_2O ist kein so einfacher Vorgang, wie die vorstehende Gleichung erwarten lässt; da in H_3PO_3 nicht 3, sondern nur 2 OH-Gruppen vorhanden sind, wird die Bildung der H_3PO_3 richtiger ausgedrückt durch: 1. $PCl_3 + H_2O = POCl_3 + H_2$; 2. $POCl_3 + H_2 = OHPCl_2 + HCl$; 3. $OPHCl_2 + 2H_2O = OPH(OH)_2 + 2HCl$ (Michaelis, B. **8**. 504). Grossheintz (Bl. [2] **27**. 443) lässt durch auf 60° erw. PCl_3 einen raschen Luftstrom treiben und leitet die mitgerissenen Dämpfe durch zwei mit einander verbundene Flaschen, die je ca. 100 ccm auf 0° abgekühltes H_2O enthalten; der Inhalt der ersten Flasche ist nach 4 Stunden zu einem Krystallbrei erstarrt, der auf einem mit Asbest verstopften Trichter mit der Pumpe von der Mutterlauge befreit, und durch dreimaliges Waschen mit kleinen Mengen von auf 0° abgekühltem H_2O gereinigt wird, worauf die Kryst. im Vakuum getrocknet werden; der Inhalt der zweiten Flasche kann bei einer folgenden Darstellung

als erste Vorlage dienen. Die Darstellung von H_3PO_3 durch Zuleiten von Cl zu unter H_2O befindlichem P ist wegen der Möglichkeit der Bildung von H_3PO_4 und der Schwierigkeit der Trennung der beiden Säuren nicht zweckmässig; dasselbe gilt von der Darstellung aus P mit HNO_3 oder durch Kochen mit H_2O (Corne, J. pharm. chim. [4] **27.** 100).

Eigenschaften. Farblose, krystallin., an der Luft zerfliessliche Masse (Dulong; Wurtz); bei langsamem Erstarren durchsichtige Kryst.; S. 74° (Hurtzig und Geuther), 70,1° (Thomsen l. c.). SG. der geschmolzenen H_3PO_3 1,651 bei 21,2° (Thomsen, Thermochem. Unters. **2.** 212). Die Bildungswärme für (P,O^3,H^3) kryst. +227700 cal., für (P,O^3,H^3) geschmolzen +224630 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2.** 225), für die Bildung aus H_3PO_2 in Lsg. nach (PO^2H^3,aq,O)+87770 cal. (Thomsen, ib. 217); die Lösungswärme für kryst. H_3PO_3 —130 cal., für flüss. +2940 cal. (Thomsen, ib. 212). In H_2O llösl.

H_3PO_3 bildet zwei Reihen von Salzen (Phosphite) R_2HPO_3 neutrale und RH_2PO_3 saure Phosphite; das dritte H-Atom ist nicht durch Metalle, aber durch organische Radikale ersetzbar, weshalb H_3PO_3 als zweibasische Säure zu betrachten ist (Wurtz l. c.; Lieben, A. ch. [3] **63.** 92); sie hat eine grosse Neigung, Doppelsalze zu geben (Wurtz); gibt auch mehrere Polysäuren, die durch Austritt von n—1 Mol. H_2O aus n Mol. H_3PO_3 entstehen. Die neutralen Phosphite der Alkalien sind in H_2O lösl., verd. Lsg. von Mg-Salzen werden nicht gefällt; die Salze der Erdalkalien, Erden und Schwermetalle sind Niederschläge (Rose).

Kryst. H_3PO_3 oder konz. Lsg. zerfällt beim Erhitzen nach: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$ (Davy; Vigier, Bl. [2] **11.** 125); beim raschen Erhitzen entsteht neben nicht entzündlichem PH_3 auch P (Hurtzig und Geuther l. c.); durch H in statu nascendi wird sie zu PH_3 reduzirt (Dusart); an der Luft tritt nur langsame Oxydation ein (Wurtz); Br und J geben mit kryst. H_3PO_3 im Rohre auf 100° erh. Metaphosphorsäure nach: $H_3PO_3 + 2Br = HPO_3 + 2HBr$ (Gustavson, J. **1867.** 139); mit mehr Br soll neben HBr eine monobromphosphorige Säure entstehen (Ordinaire, C. r. **64.** 363); in wässeriger Lsg. oxydiren sie Cl, Br, J, HClO, HNO_3, konz. H_2SO_4, wie alle leicht reduzirbaren Körper zu H_3PO_4 (Wurtz); mit wässeriger Lsg. von SO_2 reagirt sie nach: $3H_3PO_3 + H_2SO_3 = 3H_3PO_4 + H_2S$ (Wöhler, A. **39.** 252); PCl_3 wirkt nach: $4H_3PO_3 + PCl_3 = 3H_3PO_4 + 2P + 3HCl$ (Kraut, A. **158.** 332) oder nach: $7H_3PO_3 + 3PCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 4P + 9HCl$ (Gautier, C. r. **76.** 49); PCl_5 nach: $H_3PO_3 + 3PCl_5 = 3POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$ (Geuther, J. pr. [2] **8.** 359); $POCl_3$ nach: $2H_3PO_3 + 3POCl_3 = 3HPO_3 + 2PCl_3 + 3HCl$ (Geuther); mit Cu-Salzen reagirt sie nach: $CuSO_4 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = 3H_3PO_4 + H_2SO_4 + Cu + 4H$ (Rammelsberg, P. A. **131.** 263, 359; **132.** 481); mit $AgNO_3$ nach: $AgNO_3 + H_3PO_3 + H_2O = H_3PO_4 + HNO_3 + Ag + H$ (Rammelsberg); aus $HgCl_2$ wird je nach der Menge von H_3PO_3 Hg_2Cl_2 oder Hg, aus $AuCl_3$ stets Au gefällt; $KMnO_4$, CrO_3 und deren Salze oxydiren sie zu H_3PO_4 (Rose; vergl. auch Amat, C. r. **111.** 676). Die Salze der H_3PO_3 zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Pyrophosphaten oder Pyrophosphaten und Orthophosphaten neben H,

resp. PH_3 und H; durch Zersetzung des PH_3 in sekundärer Reaktion entsteht auch P; Rose gibt folgende Gleichungen: $2BaHPO_3.H_2O = Ba_2P_2O_7 + 4H$ und $5PbHPO_3 = Pb_3P_2O_8 + Pb_2P_2O_7 + PH_3 + 2H$; aus krystallwasserfreien Salzen entstehen auch kleine Mengen von Phosphiden (Rammelsberg); in Lsg. sind sie unverändert haltbar, werden durch Oxydationsmittel leicht in Phosphate verwandelt, entwickeln mit KOH beim Erhitzen keinen H, fällen aus Cu-Lsgn. beim Kochen Cu, aus $AgNO_3$ Ag, aus $HgCl_2$ Hg_2Cl_2, aus $AuCl_3$ Au (H. Rose).

Die Konstitution der Säure muss der Salzbildung zufolge wohl $O=PH(OH)_2$ sein; die sauren Ba- und Ca-Salze von Wurtz (l. c.) sind $O=PH(OH)O-\overset{II}{R}-O(HO)HP=O$; auch stimmt hierfür die einbasische Natur der phosphenyligen Säure $O=PH(OH)(C_6H_5)$ und ihre Reaktionen mit PCl_5 und Phosphenyltetrachlorid $P(C_6H_5)Cl_4$, bei welcher das nach: $OPH(OH)_2 + 3P(C_6H_5)Cl_4 = POCl_3 + 2P(C_6H_5)OCl_2 + P(C_6H_5)Cl_2 + 3HCl$ entstehende $POCl_3$ nachweisbar ist (Michaelis, B. **7**. 1688). Es scheint indess auch eine isomere Säure $P(OH)_3$ existiren zu können, da ein Triäthyläther durch Verseifen gewöhnliche Phosphite, durch Oxydation Phosphorsäuretriäthyläther gibt, auch ein zwar nur in Lsg. entstehendes, sehr veränderliches Na_3PO_3 erhalten wurde (Zimmermann, B. **7**. 289), ausserdem an Phenylderivaten $P(OC_6H_5)Cl_2$, $P(OC_6H_5)_2Cl$, $P(OC_6H_5)(OH)_2$, $P(OC_6H_5)_2OH$ und $P(OC_6H_5)_3$ bekannt sind (Noack, A. **218**. 85); bezüglich Konstitution vergl. auch Geuther (l. c.).

Polyphosphorige Säuren.

Diphosphorige Säure, pyrophosphorige Säure $H_4P_2O_5$, in Form eines U-Salzes $H(UO)_3P_2O_5.7H_2O$ von Rammelsberg (P. A. **131**. 263, 359; **132**. 481) erhalten, welches als vierdrittelphosphorigsaures Salz bezeichnet wurde; bekannt ist ferner ein durch Erhitzen von H_2NaPO_3 auf 160° darstellbares $H_2Na_2P_2O_5$ (Amat, C. r. **106**. 1400), das llösl. in H_2O, in Lsg. rasch wieder in H_2NaPO_3 übergeht, gegen Methylorange und Phenolphtaleïn neutral reagirt, während Orthophosphit gegen letzteres sich sauer verhält; andere Diphosphite halten sich in Lsg. auch nur kurze Zeit; die Darstellung der freien Säure bis jetzt nicht gelungen (Amat, C. r. **108**. 1056); von Menschutkin (A. **133**. 317) wurden $H_3(C_2H_3O)P_2O_5$ und $HK_2(C_2H_3O)P_2O_5$ dargestellt.

Triphosphorige Säure $H_5P_3O_7$. Die Salze $H_3R_2P_3O_7$, R = K und Na, wurden als dreifachphosphorige Salze und die Salze $HR_4P_3O_7$, R_2 = Ba, Zn, als anderthalbphosphorigsaure Salze bezeichnet (Rammelsberg l. c.).

Pentaphosphorige Säure $H_7P_5O_{11}$. Die Salze $H_3R_4P_5O_{11}$, R_2 = Ba, Zn, wurden als fünfhalbfachphosphorigsaure Salze und die Salze $HR_6P_5O_{11}$, R_2 = Zn, als fünfdrittelfachphosphorigsaures Salz bezeichnet (Rammelsberg l. c.).

Phosphortetroxyd.

P_2O_4.

Von Thorpe und Tutton (Ch. N. 51. 257) beim Verbrennen von P in einem abgeschlossenen Luftquantum neben Leverrier's rothem Suboxyd [siehe $P_4H(OH)$] und P_2O_3 erhalten; durch Erhitzen des Gemenges im Vakuum auf 290 bis 300° als weisses Sublimat isolirt, das in H_2O lösl., die Reaktionen von H_3PO_3 und H_3PO_4 zeigt, und demnach, analog mit N_2O_4, als P_2O_4 angesehen wird; da die wässerige Lsg. die Reaktionen der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ nicht gibt, wird es als selbständiges, von dem noch nicht bekannten Anhydrid der $H_4P_2O_6$ verschiedenes Oxyd betrachtet.

Unterphosphorsäure.

Phosphatische Säure.

$H_4P_2O_6$; MG. 161,68; 100 Thle. enthalten 77,78 P_2O_4, 22,22 H_2O.

Bildung. Durch langsame Verbrennung von P an feuchter Luft (Pelletier, Crell's Ann. 1796. 2. 447). Darstellung durch Oxydation von in beiderseits offenen Glasröhren befindlichen P-Stangen, die auf einen Trichter gelegt der Einwirkung von feuchter Luft längere Zeit ausgesetzt werden; die P-Stangen müssen von einander isolirt und die T. darf nicht zu hoch sein, da sonst Entzündung erfolgt. Die von dem P abtropfende, saure Flüss., die von Dulong (A. ch. 2. 141) und Thénard (A. ch. 85. 326) untersucht und von Pagels (J. pr. 69. 24) für ein Gemenge von H_3PO_3 und H_3PO_4 erklärt wurde, enthält neben wenig H_3PO_3 und viel H_3PO_4 kleine Mengen der bis dahin übersehenen $H_4P_2O_6$, die von Salzer (A. 187. 322) isolirt wurde. Die Trennung der drei Säuren gelingt durch Darstellung des schwerlösl. sauren Na-Salzes, das durch Eintragen von viel festem $C_2H_3NaO_2$ in die saure Oxydationsflüss. oder durch Theilen derselben in zwei Theile, Absättigen des einen Theiles mit Na_2CO_3 und Zufügen des anderen Theiles als Krystallbrei erhalten wird; durch Filtriren desselben, Waschen mit kaltem H_2O, worin $H_2Na_2P_4O_6$ nur wenig (1 Thl. bedarf 45 Thle. H_2O) lösl. ist, und Umkryst. aus heissem H_2O wird das Na-Salz rein erhalten; das daraus durch $(C_2H_3O_2)_2Pb$ fällbare Pb-Salz wird mit H_2S zerlegt; oder es wird aus dem Na-Salz mit $Ba(OH)_2$ das Ba-Salz gefällt und dieses mit H_2SO_4 zerlegt (Salzer, A. 194. 28; 211. 1) Die Säure bildet sich durch Oxydation von P in einer im Wasserbade auf 70° erw. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$, in welcher P schmilzt, sich mit einem Gemenge von Cu und Cu_3P_2 bedeckt, zuerst auf Kosten des im, mit Korkstöpsel verschlossenen, Ballon enthaltenen O, weiterhin unter Zerlegung des $Cu(NO_3)_2$ in N_2O_4 und O; die durch zeitweises Eintragen von P-Stücken ganz entfärbte Cu-Lsg. enthält neben NH_3 H_3PO_3, $H_4P_2O_6$ und H_3PO_4, deren Trennung wie vorstehend erfolgt (Corne, Journ. Pharm. Chim. [5] 6. 123). Bildung erfolgt auch durch Oxydation von P mit verd. HNO_3

bei Gegenwart von $AgNO_3$ bei nahezu Sied.-T. unter äusserst stürmischer Gasentwickelung. Am besten werden 6 g $AgNO_3$ in 100 ccm HNO_3 vom SG. 1,2 und 100 ccm H_2O gelöst und 8 bis 9 g P in die auf dem Wasserbade stark erw. Flüss. eingetragen; sobald die stürmische Reaktion nachgelassen hat, wird erkalten gelassen, vom ungelösten P abgegossen, die neben etwas H_3PO_3 und H_3PO_4 in reichlicher Menge entstandene $H_4P_2O_6$ als $Ag_4P_2O_6$, theils durch direkte Krystallisation, theils durch Zufügen von NH_3 als rein weisser Niederschlag, der nur kleine Mengen von H_3PO_3 enthält, gewonnen; erst nach Fällung von allem $Ag_4P_2O_6$ fällt gelbes Ag_3PO_4, daher mit dem Zusatz des NH_3 aufzuhören ist, sobald die Farbe des Niederschlages sich ändert; bei Unterbrechung der Oxydation im Momente des Nachlassens der ersten stürmischen Gasentwickelung und bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von P wird wenig H_3PO_4 gebildet; sonst erfolgt auch Oxydation von $Ag_4P_2O_6$; Zerlegung mit HCl liefert eine Lsg. der Säure (Philipp, B. **16.** 749). Die von dem Pb-, Ba- oder Ag-Niederschlag abfiltr., farblose, geruchlose, stark saure Flüss. verträgt längeres Kochen, kann jedoch nicht zur Syrupskonsistenz eingedampft werden, da hierbei Zerfall in H_3PO_3 und H_3PO_4, auch Bildung von PH_3 und eines gelben Körpers, vielleicht $P_4H(OH)$, eintritt (Salzer).

Eigenschaften. Die wässerige Lsg. von $H_4P_2O_6$ ist luftbeständig (Salzer); die Lsg. der sogen. phosphatischen Säure zeigt gleichfalls keine Oxydirbarkeit an der Luft (Dulong; Thénard); durch konz. Säuren wird sie bei gewöhnlicher T. nicht verändert, durch verd. beim Kochen unter Aufnahme von H_2O in H_3PO_3 und H_3PO_4 gespalten. Gibt vier Reihen von Salzen (Hypophosphate): $R_4P_2O_6$ mit K, Na, NH_4, Ca, Ba, Mg, Ag (Salzer l. c. und A. **232.** 114), mit Zn, Cd, Cu, Co, Ni, auch Co und Na_2, Ni und Na_2 (Drawe, B. **21.** 3401); $HR_3P_2O_6$ mit K, Na; $H_2R_2P_2O_6$ mit K, Na, NH_4, Ca, Ba, Mg; $H_3RP_2O_6$ mit K, Na; ausserdem Salze $H_5K_3P_4O_{12}$ und $H_3Na_5P_4O_{12}$, die als Molekularverbindungen anzusehen sind (Salzer); ist hiernach bestimmt als vierbasisch zu betrachten, ihre Konstitution nach Volhard (bei Salzer, A. **194.** 28; **211.** 1) mit grosser Wahrscheinlichkeit

```
   —OH  HO—
O=P—OH  HO—P.
   —  O  —
```

wonach sie als ein Anhydrid von H_3PO_3 und H_3PO_4 erscheint.

Durch Zn und H_2SO_4 entwickelter H verändert $H_4P_2O_6$ nicht; durch verd. H_2O_2 wird sie auch in der Wärme nicht oxydirt; durch Br rascher, durch J langsamer oxydirt nach: $Na_4P_2O_6 + 2Br + H_2O = H_2Na_2P_2O_7 + 2NaBr$ (Salzer, A. **232.** 114); durch $KJ.J_2$ nicht oxydirt; durch H_2S, SO_2, H_2SO_4 nicht verändert; NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ geben keine Niederschläge; $C_2H_3NaO_2$ fällt schwerlösl. $H_2Na_2P_2O_6$; mit $AgNO_3$ entsteht ein weisser, beim Kochen nicht schwarz werdender Niederschlag (Unterschied von H_3PO_3 und H_3PO_4) (Salzer); $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ werden nicht reduzirt; unter bestimmten Bedingungen wird $HgCl_2$ reduzirt (Amat, C. r. **111.** 676); wird durch $KMnO_4$ in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zu H_3PO_4 oxydirt; K_2CrO_4 oxydirt nicht.

Phosphorpentoxyd.

Wasserfreie Phosphorsäure. Phosphorsäureanhydrid.

P_2O_5; MG. 141,72; 100 Thle. enthalten 43,69 P, 56,31 O.

Geschichtliches. Die Brennbarkeit des P, sowie das bei der Verbrennung sich bildende Produkt wurden gleichzeitig mit der Entdeckung des P selbst schon beobachtet; über die Natur des P_2O_5 bestanden lange Zeit sehr verschiedene Ansichten; Boyle erkannte 1681, dass es saure Eigenschaften habe, und im Sinne der phlogistischen Theorie galt es für dephlogistisirter P; Hoffmann glaubte 1722, es bestehe aus Vitriolsäure und HCl, Boerhave 1732, es sei nur H_2SO_4 oder ein dieser sehr ähnlicher Körper; erst durch die Versuche Lavoisier's 1777 und 1780 wurden über P_2O_5, durch Darstellung von H_3PO_4 aus P mit HNO_3 durch Scheele 1777 und Lavoisier über die Phosphorsäure richtige Vorstellungen erlangt (vergl. Kopp, Gesch. 3. 331).

Bildung und Darstellung. Beim Verbrennen von gewöhnlichem P bei ungehindertem Zutritte von Luft oder O; Entzündung tritt bei ca. 60° ein, die Verbrennung geht in Luft mit gelbem, in O mit blendend weissem Lichte und bedeutender Wärmeentwickelung vor sich; unter vermindertem Drucke erfolgt Entzündung von selbst bei gewöhnlicher T. (van Marum; Gren, N. J. d. Phys. 3. 96; van Bemmelen, Gehl. 2. 252; Gehl. [2] 1. 144; Gilb. 59. 268; Meylink, Repert. 46. 489); durch grösseren Druck wird die Entzündung verhindert (Davy). Apparate zur Darstellung grösserer Mengen von P_2O_5 sind angegeben von Delalande (A. ch. 76. 117), Marchand (J. pr. 16. 373), Mohr, Grabowski (A. 136. 119), Mijers (Maandbl. 1871. 106). P_2O_5 entsteht auch durch Verbrennung von P in Cl_2O, Cl_2O_3, ClO_2, SO_3, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2. Schrötter hat amorphen P zur Darstellung von P_2O_5 besonders empfohlen.

Eigenschaften. Lockere, weisse, durch Schmelzung glasige Masse; in Rothglut schmelzbar, unter Weissglut flüchtig (Davy, A. ch. 10. 218); über der Weingeistflamme sublimirbar (Lautemann, A. 113. 240); geruchlos, von stark saurem Geschmack, wirkt nicht ätzend, röthet Lackmus, ist höchst hygroskopisch. Nach Hautefeuille und Perrey (C. r. 99. 33) gibt es drei isomere Modifikationen, die bei der Verbrennung von P in einer Glasröhre in einem Luftstrome gleichzeitig entstehen; kryst. P_2O_5 setzt sich am kalten Ende der Röhre, amorphes, pulverförmiges in der durch die Verbrennung erh. Zone, amorphes, glasiges nur da ab, wo Rothglut geherrscht hat; die beiden amorphen Arten werden als Polymere des kryst. P_2O_5 angesehen.

Bildungswärme, durch Verbrennung von P bestimmt, = 362800 bis 367800 cal. (Abria und Andrews), berechnet 369900 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 226).

Mit H_2O verbindet sich P_2O_5 äusserst energisch; in H_2O geworfen verursacht es Zischen wie ein glühender Körper; auf H_2O-

haltige Gase wirkt es 100mal stärker H_2O-entziehend als konz. H_2SO_4, indem es in 10000 l Luft nur 0,00025 H_2O zurücklässt, H_2SO_4 dieselbe Menge in 100 l; bildet je nach der Menge des dargebotenen H_2O die Hydrate HPO_3, $H_4P_2O_7$, H_3PO_4. Mit HCl und HBr, nicht mit HJ erfolgt Reaktion nach: $2P_2O_5 + 3HCl = POCl_3 + 3HPO_3$ (Bailey und Fowler, Ch. N. 58. 22); durch NH_3 wird es in Pyrophosphordiaminsäure nach: $P_2O_5 + 2NH_3 = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ verwandelt (Schiff); PCl_5 reagirt nach: $P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$; Kohle zersetzt es in Glühhitze unter Bildung von CO und P; durch K, Na wird es unter Feuererscheinung, durch Zn, Fe und andere Metalle ohne solche zersetzt unter Bildung von Phosphiden oder Phosphaten und Metalloxyden; mit BCl_3 entsteht nach: $2P_2O_5 + 4BCl_3 = POCl_3.BCl_3 + P_2O_5.B_2O_3$ eine äusserst lose Verbindung mit B_2O_3 (G. Meyer, A. 22. 2919), die durch H_2O sofort zersetzt wird (Gustavson, Z. [2] 7. 417); auf Metalloxyde wirkt es wie Anhydride bei gewöhnlicher T. nicht ein; mit Na_2O erfolgt bei ca. 100°, mit CaO bei ca. 250° sehr heftige Reaktion (Solvay und Lucion, C. r. 85. 1166). Mit SO_3 gibt es kryst. $P_2O_5.3SO_3$ (R. Weber, B. 20. 86).

Die Konstitution muss entsprechend derjenigen der Hydrate

```
        —O—                  O=P=O
durch O=P—O—P=O  oder           =O  ausgedrückt werden.
        —O—                  O=P=O
```

Orthophosphorsäure.

Gewöhnliche, dreibasische Phosphorsäure. Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure.

H_3PO_4; Konstitutionsformel: $O=P(OH)_3$; MG. 97,80; 100 Thle. enthalten 72,45 P_2O_5, 27,55 H_2O.

Geschichtliches. Von Scheele 1777, von Lavoisier 1780 durch Oxydation von P mit HNO_3 dargestellt.

Vorkommen. Vergl. bei P.

Bildung und Darstellung. Aus P_2O_5 durch überschüssiges H_2O; aus HPO_3, Metaphosphorsäure und $H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure durch Erhitzen mit H_2O, durch Glühen ihrer Salze mit überschüssigem Alkali, durch Erhitzen der Salze mit H_2O auf 280° oder durch Kochen mit Mineralsäuren; durch Oxydation der niedrigeren O-Verbindungen des P (H_3PO_2, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$) mit Cl, Br, J und H_2O, mit HClO, HNO_3, den Salzen leicht reduzirbarer Metalle, wie Ag, Hg, Au; durch Zersetzung von PCl_5, $POCl_3$, PBr_5, $POBr_3$, PFl_5, $POFl_3$ mit H_2O.

Zur Darstellung wird gewöhnlicher P mit HNO_3 in einer Retorte erw.; um die Reaktion nicht zu heftig werden zu lassen, soll das SG. der HNO_3 nicht grösser als 1,197 sein, auf 1 Thl. P ca. 16 Thle. HNO_3 verwendet und nicht stärker erh. werden, als dass eben Einwirkung stattfindet; bei stärkerem Erhitzen dest. HNO_3, ohne auf P

gewirkt zu haben, ab; der geschmolzene P würde auf die Oberfläche der HNO_3 gerissen werden und sich entzünden, was unter Umständen gefährlich sein kann. Nachdem nach 4 bis 5 Stunden aller P oxydirt ist, wird die überschüssige HNO_3 abdest., die Lsg. von H_3PO_4 in einer Porzellanschale zur Entfernung der restlichen HNO_3 längere Zeit erw., mit dem dreifachen Vol. H_2O verd., durch anhaltendes Einleiten von H_2S etwa gelöste H_3AsO_4 gefällt, die vom As_4S_6 abfiltr. Flüss. zunächst in Porzellanschalen, weiterhin aber in Pt-Gefässen konz., da mit steigender Konzentration auch das beste Porzellan angegriffen wird (vergl. Martius und Kastner, Repert. **15.** 73; Bärwald, Berl. Jahrb. **33.** 2, 113; Wittstock, ib. 125; Liebig, A. **11.** 260; Schönbein, J. pr. **16.** 121; Buchner, Repert. **66.** 215; Gieseler, N. Br. Arch. **19.** 312; Krauthausen, A. P. [3] **10.** 410). Durch Anwendung von weniger HNO_3, etwa 12 Thln. auf 1 Thl. P, wird zunächst eine H_3PO_3-haltige Lsg. von H_3PO_4 erhalten, As entfernt wie zuvor, nach dem Filtriren durch Verdampfen bis zum Sied. 110° gebracht, nunmehr zur vollständigen Oxydation der H_3PO_3 noch 2 bis 3 Thle. HNO_3 zugefügt, bis zum Sied. 175 bis 180° eingedampft und schliesslich in Pt-Schalen noch weiter verdampft (Rieckher, N. Jahrb. Pharm. **34.** 1). Mit HNO_3 aus P dargestellte Säure enthält mit steigender Konzentration wachsende Mengen von H_3PO_4 gegenüber der gleichzeitig gebildeten H_3PO_3; das Verhältniss ist bei halbstündiger Wirkung von HNO_3 von 8,37% 1:1; bei viertelstündiger Wirkung von 35,77% 1,35:1; bei fünfstündiger Wirkung von 35,77% 10,47:1 (Watson, Journ. Soc. chem. Ind. **11.** 224). Mit geringeren Mengen von HNO_3, 6 Thln. vom SG. 1,42 mit 1 Thl. H_2O verd. auf 1 Thl. P, wird vollständige Oxydation durch Zufügen von etwas Br oder HBr zu dem Oxydationsgemisch erreicht; sobald auf 50 Thle. P ca. 1 Thl. Br zugesetzt und durch Erwärmen die Reaktion eingeleitet ist, wird der Glaskolben vom Feuer entfernt, in H_2O eingestellt, worauf die Reaktion ohne weitere Erwärmung von selbst sich vollzieht; das Br bildet PBr_5, das mit H_2O zu H_3PO_4 und HBr zerfällt, worauf HBr und HNO_3 wieder Br regeneriren; statt Br allein kann auch ein Gemenge von Br und J benutzt werden (Markoe, A. P. [3] **9.** 531). Zu gleichem Zwecke können auf 100 Thle. P 0,3 bis 0,6 Thle. J, die mit dem P zusammengeschmolzen werden, dienen; die Oxydation von solchem J-haltigem P bedarf kaum mehr als die sechsfache Menge HNO_3 vom SG. 1,335 (Ziegler, Ph. C. **26.** 421). Lässt man P sich durch Oxydation an der Luft in sogen. phosphatische Säure verwandeln, so bedarf es nur geringer Mengen von HNO_3 zur vollständigen Oxydation zu H_3PO_4; das Verfahren ist aber wegen des bedeutenden Aufwandes an Zeit nicht praktisch (vergl. Bucholz, Beitr. z. Erw. der Chemie. **1.** 69). Der Rückstand von der Darstellung von HJ aus P, J und H_2O, der H_3PO_3 und H_3PO_4 neben wenig HJ enthält, wird in einer Schale mit einer sehr kleinen Menge rauchender HNO_3 durch Fällung und Filtration von J befreit, durch zugesetzte HNO_3 völlig oxydirt, die Lsg. zur Syrupdicke eingedampft; die so darstellbare H_3PO_4 ist frei von H_3AsO_4 und H_2SO_4, wenn auch der P diese enthalten hat (Pettenkofer, A. **138.** 57).

Zur Darstellung aus Knochen werden 100 Thle. weissgebrannte Knochen, sogen. Beinasche, mit ca. 96 Thln. H_2SO_4, die mit

der zehn- bis sechzehnfachen Menge H_2O verd. wurde, digerirt, die stets Ca-haltige Lsg. der H_3PO_4 wird von dem sich ausscheidenden $CaSO_4$ durch Abziehen oder Filtration getrennt und eingedampft (Funcke, N. Tr. 8. 2, 3). Die Entfernung des Ca gelingt nach Liebig (A. 9. 255) durch Zusatz von konz. H_2SO_4 zur stark eingedampften Lsg. in der Kälte unter Abscheidung von $CaSO_4$; bei mehrmaliger Wiederholung erhält man eine Ca-freie, H_2SO_4-haltige H_3PO_4, die durch neuerliches Eindampfen und schliesslich durch Glühen von H_2SO_4 befreit werden kann, aber noch Mg enthält. Scheibler (D. 211. 275) zieht Superphosphate, im Wesentlichen saure Calciumphosphate, mit H_2O systematisch aus, behandelt die $CaH_4P_2O_8$ und wenig freie H_3PO_4 enthaltende Lsg. mit H_2SO_4, wodurch H_3PO_4 neben $CaSO_4$ resultirt, und digerirt mit $Ba_3P_2O_8$, wodurch die H_2SO_4 des in Lsg. befindlichen $CaSO_4$ als $BaSO_4$ gefällt und eine Lsg. von H_3PO_4 erhalten wird, die nur wenig $CaH_4P_2O_8$ gelöst enthält, was für viele Zwecke ohne Bedeutung ist. Natürliche Phosphate werden nach Colson und Guéret (Bl. [2] 33. 563) mit HCl aufgeschlossen, die Lsg. wird vom unlösl. Rückstande durch Dekantation getrennt, derselbe mit H_2O gewaschen, die vereinigten Flüss. mit H_2SO_4 von 50° B. versetzt, und hierdurch $CaSO_4$ gefällt, dieser unter Druck abfiltr., das Filtr. in Dest.-Gefässen unter Wiedergewinnung der HCl eingedampft und bis zur gewünschten Konzentration gebracht; eine Reinigung von Ca wird dabei nicht erreicht. Aus einer Lsg. von Na_2HPO_4 fällt beim Einleiten von HCl-Gas NaCl als Niederschlag aus, die davon abgezogene Flüss. gibt beim Konzentriren in einer Retorte HCl als Dest. und angeblich reine H_3PO_4 als syrupösen Rückstand (Ditte, C. r. 90. 1163); vollständige Abscheidung von Na als NaCl gelingt nur bei Anwendung eines Ueberschusses von 0,685 Mol. HCl auf 1 At. Na; die Trennung der H_3PO_4 vom NaCl durch Waschen des letzteren mit konz. HCl oder Alk., in denen NaCl unlösl. ist, ist technisch nicht anwendbar, weil zu theuer (Watson, Journ. Soc. chem. Ind. 11. 224).

Die Reinigung von Ca und Mg enthaltender H_3PO_4 kann durch Alk.-Zusatz zur syrupdicken Lsg., Filtration von den sich ausscheidenden Calcium- und Magnesiumphosphaten, und Destillation zur Wiedergewinnung des Alk. erfolgen; beim weiteren Eindampfen der H_3PO_4 eintretende Gelbfärbung, herrührend von der Zersetzung von Aethylphosphorsäure, kann durch Glühen des Rückstandes behoben werden (Wackenroder; Büchner; Liebig, A. 9. 254, auch Trommsdorff. N. Tr. 1. 1, 51; 2. 1, 354; Trommsdorff Sohn, N. Br. Arch. 11. 229). — Durch Ueberführen der H_3PO_4 in das NH_4-Salz, wobei Abscheidung von $Ca_3P_2O_8$ und $Mg(NH_4)PO_4$ erfolgt, und Glühen des $(NH_4)_2HPO_4$ wird keine reine HPO_3, resp. H_3PO_4 erhalten (Dulong, Mém. d'Arcueil, 3. 444; Balard, A. ch. 57. 278). — Aus ganz unreiner Lsg. von H_3PO_4, die alle aus den natürlichen Phosphaten stammenden Körper, Ca, Mg, Al, Fe und die zur Aufschliessung benutzte H_2SO_4 enthält, wird durch Konzentriren und allmähliches längeres Erhitzen auf 316° die H_2SO_4 in Folge ihres niedrigeren Sied. durch H_3PO_4 verdrängt, die H_3PO_4 geht in HPO_3 über und die sämmtlichen Oxyde bilden in H_2O unlösl. Metaphosphate; durch Ausziehen der erkalteten Masse mit H_2O wird eine Lsg. von reiner HPO_3 erhalten, die durch Aufnahme von H_2O in H_3PO_4 übergeht und wie gewöhnlich konz. wird; das Ver-

fahren erfordert unbedingt die Verwendung geräumiger Pt-Gefässe (Gregory, A. 54. 94; Maddrell, Phil. Mag. [3] 30. 322). — Durch Eintragen von natürlichen Phosphaten in käufliche, mit dem gleichen Vol. H_2O verd. HFl, Digeriren der Masse durch einige Stunden unter Ersatz des verdampfenden H_2O, Entfernen des Säureüberschusses durch Erwärmen, Eindampfen der Lsg. und Filtration des ausgeschiedenen $CaFl_2$ wird in Folge der sehr geringen Löslichkeit von $CaFl_2$ in H_3PO_4 eine sehr reine Säure erhalten (Nicolas, C. r. 111. 974). — Um reine Lsg. von H_3PO_4 zu erhalten, wird nach Berzelius (Lehrb. 2. 61) aus Knochen durch Lösen in HNO_3, Fällen mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ $Pb_3P_2O_8$ dargestellt, dieses nach dem Waschen mit H_2O und Trocknen zur Zerstörung darin enthaltener organischer Substanzen geglüht und durch Zersetzung mit H_2SO_4 eine zunächst noch Pb-haltige Lsg. gewonnen; durch Eindampfen, Entfernen der H_2SO_4 durch Glühen, Aufnehmen des Rückstandes in H_2O und Fällen des noch gelösten Pb mit H_2S wird eine Lsg. reiner H_3PO_4 erhalten. Auch durch Fällen der Lsg. der Knochen in HCl mit Na_2SO_4, Entfernen des ausgeschiedenen $CaSO_4$, Sättigen des Filtr. mit Na_2CO_3 in der Siedhitze, Fällen des Na_2HPO_4 mit $BaCl_2$, Zerlegen des aus $Ba_3P_2O_8$ und $BaSO_4$ bestehenden Niederschlags mit verd. H_2SO_4 wird reine H_3PO_4-Lsg. erhalten (Neustadtl, D. 159. 141). — Durch Erhitzen der nach einer der verschiedenen Methoden dargestellten Lsg. von H_3PO_4 auf 150° und Erkaltenlassen wird ein farbloser Syrup vom SG. 1,88 bei 15° erhalten (Schiff, A. 113. 183), der fast nur aus H_3PO_4 besteht und allmählich fest wird, durch Einwerfen eines Kryst. von H_3PO_4 sofort kryst. (Thomsen, B. 7. 996).

Eigenschaften. Wasserhelle, harte, spröde Kryst., gerade, vierseitige oder breitgedrückte, sechsseitige, rhombische Säulen mit vierflächiger Zuspitzung (Süersen, Scher. J. 8. 125; Steinacher, A. Gehl. 1. 577; Stromeyer, Grundr. d. theor. Chem. 1. 248); mitunter grosse Kryst. (Péligot, J. pr. 26. 169). S. 38,6° (Thomsen l. c.), 41,75° (Berthelot, Bl. [2] 29. 3); die geschmolzene H_3PO_4 bleibt bis 38° flüss., im Momente des Erstarrens steigt die T. bis 40,5°; die geringste Spur H_2O erniedrigt den S. bedeutend (Berthelot l. c.). SG. der geschmolzenen H_3PO_4 1,884 bei 18,2° (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 212), SG. der flüss. 1,88 (Schiff, A. 113. 183). Aus Mutterlaugen der H_3PO_4 kryst. bei Winterkälte $H_3PO_4 . \frac{1}{2}H_2O$, S. 30°, in H_2O unter Erhöhung der T. lösl. (Joly, C. r. 100. 72). Bei 149° verliert H_3PO_4 noch kein H_2O, bei 160° sehr langsam; bei 213° gibt sie ½ Mol. H_2O ab und geht fast ganz in $H_4P_2O_7$ über, bei stärkerem Erhitzen bildet sich auch HPO_3 (Graham, P. A. 32. 33); im offenen Gefässe erh. verflüchtigt sich mit dem H_2O viel Säure, im bedeckten dagegen nicht (Berzelius, Lehrb. 2. 64); verdampft in offener Pt-Schale vollständig (H. Rose); dass aus wässeriger Lsg. sich beim Abdampfen H_3PO_4 verflüchtige (Bruce, Sill. [2] 11. 403), ist nicht richtig (Wittstein, Pharm. Vierteljahrschr. 1. 394; Fresenius, A. 86. 216). Die Bildungswärme aus den Elementen für kryst. (P, O^4, H^3) 302600 cal., für geschmolzene 300080 cal., in wässeriger Lsg. (P, O^4, H^3, aq) 305290 cal., für (P^2, O^5, aq) 405500 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 225); bei der Oxydation der H_3PO_3 in wässe-

riger Lsg. nach (PO^3H^3aq, O) 77720 cal., bei der Oxydation der H_3PO_2 in wässeriger Lsg. nach (PO^2H^3aq, O^2) 87770 cal. (Thomsen, ib. 215 und 217); die Schmelzwärme der H_3PO_4 —2520 cal., die Lösungswärme der kryst. +2690 cal., der geschmolzenen +5210 cal. (Thomsen, ib. 224). Der Brechungsindex einer Lsg. vom SG. 1,180 = ca. 29% H_3PO_4, ist bei 7,5° für A 1,3584, für D 1,3630, für H 1,3746 (Gladstone, Soc. [2] 8. 101, 147). H_3PO_4 wirkt stark antiseptisch, 0,5% hemmen die Fäulniss vollkommen (Sieber, J. pr. [2] 19. 433); für höhere Organismen ebenso wie H_3PO_2 nicht giftig, während alle P-O-Verbindungen mit unpaarer Zahl von O-At. also H_3PO_3, $H_4P_2O_6 = H_3PO_3 + H_3PO_4 - H_2O$, HPO_3 und $H_4P_2O_7$ giftig sind (Schulz, Arch. f. exp. Path. 18. 174). In H_2O und Alk. llösl. Wässerige Lsgn. enthalten bei 15° und den folgenden SG. Prozente H_3PO_4 (Schiff, A. 113. 183):

SG.	% H_3PO_4	SG.	% H_3PO_4
1,3840	54	1,1065	18
1,2338	36	1,0688	12
1,1463	24	1,0333	6

Wässerige Lsgn. enthalten nach Watts (Ch. N. 12. 160):

SG.	% P_2O_5	SG.	% P_2O_5
1,508	49,60	1,247	28,24
1,492	48,41	1,236	27,30
1,476	47,10	1,226	26,36
1,464	45,63	1,211	24,79
1,453	45,38	1,197	23,23
1,442	44,13	1,185	22,07
1,434	43,95	1,173	20,91
1,426	43,28	1,162	19,73
1,418	42,61	1,153	18,81
1,401	41,60	1,144	17,89
1,392	40,86	1,136	16,95
1,384	40,12	1,124	15,64
1,376	39,66	1,113	14,33
1,369	39,21	1,109	13,25
1,356	38,00	1,095	12,18
1,347	37,37	1,081	10,44
1,339	36,74	1,073	9,53
1,328	36,15	1,066	8,62
1,315	34,82	1,056	7,39
1,302	33,49	1,047	6,17
1,293	32,71	1,031	4,15
1,285	31,94	1,022	3,03
1,276	31,03	1,014	1,91
1,268	30,13	1,006	0,79
1,257	29,16		

Nach Hager (Kommentar zur deutschen Pharmacopöe) entsprechen bei 17,5° folgende SG. den beigesetzten Prozenten H_3PO_4:

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,809	93,67	1,543	70,94	1,325	48,21	1,155	25,48
1,800	92,99	1,536	70,26	1,319	47,52	1,150	24,80
1,792	92,30	1,528	69,57	1,314	46,84	1,145	24,11
1,783	91,61	1,521	68,88	1,308	46,15	1,140	23,42
1,775	90,92	1,513	68,19	1,303	45,46	1,135	22,73
1,766	90,23	1,505	67,50	1,298	44,77	1,130	22,04
1,758	89,54	1,498	66,81	1,292	44,08	1,126	21,35
1,750	88,85	1,491	66,12	1,287	43,39	1,122	20,66
1,741	88,16	1,484	65,43	1,281	42,70	1,118	19,97
1,733	87,48	1,476	64,75	1,276	42,01	1,113	19,28
1,725	86,79	1,469	64,06	1,271	41,33	1,109	18,60
1,717	86,10	1,462	63,37	1,265	40,64	1,104	17,91
1,709	85,41	1,455	62,68	1,260	39,95	1,100	17,22
1,701	84,72	1,448	61,99	1,255	39,26	1,096	16,53
1,693	84,03	1,441	61,30	1,249	38,57	1,091	15,84
1,685	83,34	1,435	60,61	1,244	37,88	1,087	15,15
1,677	82,65	1,428	59,92	1,239	37,19	1,083	14,46
1,669	81,97	1,422	59,23	1,233	36,50	1,079	13,77
1,661	81,28	1,415	58,55	1,228	35,82	1,074	13,09
1,653	80,59	1,409	57,86	1,223	35,13	1,070	12.40
1,645	79,90	1,402	57,17	1,218	34,44	1,066	11,71
1,637	79,21	1,396	56,48	1,213	33,75	1,062	11,02
1,629	78,52	1,389	55,79	1,208	33,06	1,058	10,33
1,621	77,83	1,383	55,10	1,203	32,37	1,053	9,64
1,613	77,14	1,377	54,41	1,198	31,68	1,049	8,95
1,605	76,45	1,371	53,72	1,193	30,99	1,045	8,26
1,597	75,77	1,365	53,04	1,188	30,31	1,041	7,57
1,589	75,08	1,359	52,35	1,183	29,62	1,037	6,89
1,581	74,39	1,354	51,66	1,178	28,93	1,033	6,20
1,574	73,70	1,348	50,97	1,174	28,24	1,029	5,51
1,566	73,01	1,342	50,28	1,169	27,55	1,025	4,82
1,559	72,32	1,336	49,59	1,164	26,86	1,021	4,13
1,551	71,63	1,330	48,90	1,159	26.17	1,017	3,44

H_3PO_4 gibt drei Reihen von Salzen (Phosphate): R_3PO_4 neutrale Salze, von Gmelin drittelphosphorsaure, auch basische genannt; HR_2PO_4 Monohydrodimetallphosphate, zweidrittelgesättigte, früher halbphosphorsaure oder neutrale genannt; H_2RPO_4 Dihydromonometallphosphate, früher einfachsaure oder saure genannt. Nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen von Berthelot und Louguinine (C. r. **81.** 1011, 1072), dass die erste Basicität der einer starken Säure, die zweite der einer schwachen Säure entspricht, die dritte Phenolcharakter hat (D. Berthelot, C. r. **113.** 851). Die Neutralsalze der Alkalien reagiren stark alkalisch, zerlegen sich beim Lösen in $HR_2PO_4 + ROH$; die HR_2PO_4 reagiren schwach alkalisch, die H_2RPO_4 sauer; die Salze mit den Alkalimetallen sind sämmtlich in H_2O lösl.; von den Salzen mit Erdalkalimetallen, Erdmetallen und schweren Metallen sind die Salze von der Formel H_2RPO_4 lösl., die von der Formel HR_2PO_4 zumeist schwerlösl., die Neutralsalze sämmtlich unlösl. in H_2O, lösl. in Säuren, dabei saure Salze gebend. Die Neutralsalze entstehen aus H_3PO_4 und überschüssigen

Basen, beim Glühen von Pyro- und Metaphosphaten mit Basen; beim Kochen von Pyro- und Metaphosphaten mit H_2O, rascher beim Erhitzen bis 280° entstehen saure Orthophosphate nach: $R_4P_2O_7 + H_2O = 2HR_2PO_4$, $H_2R_2P_2O_7 + H_2O = 2H_2RPO_4$ und $RPO_3 + H_2O = H_2RPO_4$; ebenso zerfallen beim Erhitzen die festen sauren Orthophosphate entweder in Pyro- oder Metaphosphate, die neutralen Salze bleiben unverändert. Die Konstitution der H_3PO_4 muss ihren Salzen zufolge durch

—OH
O=P—OH ausgedrückt werden.
—OH

Durch den galvanischen Strom wird H_3PO_4 bei Ausschluss von H_2O selbst in niedriger T. (105°) in $H_4P_2O_7$, weiterhin in HPO_3 verwandelt (Janecek, Ch. C. **1888**. 274); bei der Elektrolyse wässeriger Lsgn. erfolgt in der +Zelle Konzentration der Säure (Bourgoin, C. r. **70**. 191). Mit SO_3 bildet H_3PO_4 eine zähe Flüss. $H_3PO_4.3SO_3 = (HSO_3)_3PO_4$, die durch H_2O langsam in H_3PO_4 und H_2SO_4 zerlegt wird (Adie, Ch. N. **63**. 102). H_3PO_4 zersetzt sich mit PCl_3 nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$; mit $POCl_3$ nach: $2H_3PO_4 + POCl_3 = 3HPO_3 + 3HCl$ oder $5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$; mit PCl_5 nach: $H_3PO_4 + 2PCl_5 = 3POCl_3 + HCl$ (Geuther, J. pr. [2] **8**. 359).

Nachweis. Freie H_3PO_4 wird durch die Hydroxyde von Ca, Sr, Ba, nicht aber durch die Chloride, Nitrate als $\overset{II}{R}_3P_2O_8$ gefällt; sie koagulirt auch nicht Eiweiss (Unterschied von HPO_3). Die Salze der H_3PO_4 werden entweder direkt oder bei Zusatz von NH_3 gefällt durch: Ca-, Sr-, Ba-Salze weiss; durch Mg-Salze weiss krystallin. als $Mg(NH_4)PO_4$; durch Pb-Salze weiss; durch $AgNO_3$ citronengelb (Unterschied von $H_4P_2O_7$ und HPO_3); durch U-Salze gelb; mit $(NH_4)_2MoO_4$ geben sie selbst in grosser Verdünnung einen in HNO_3 unlösl., in NH_3 lösl., gelben Niederschlag. Beim Kochen von Na_3PO_4 mit S und H_2O bilden sich neben Na_2HPO_4 Na_2S_x und $Na_2S_2O_3$, bei langem Kochen wird noch mehr Na entzogen; Ag_3PO_4 und Ag_2HPO_4 werden vollständig zersetzt nach: $2Ag_3PO_4 + 4S + 4H_2O = 3Ag_2S + 2H_3PO_4 + H_2SO_4$; ebenso verhalten sich $Cu_3P_2O_8$, $CuHPO_4$ und $CuH_4P_2O_8$; nicht zersetzt werden die Phosphate von Pb, Co und Ni (Senderens; Bl. [3] **7**. 511); durch Kohle allein werden Phosphate auch in sehr hoher T. nicht reduzirt, wohl aber bei Gegenwart von SiO_2 (vergl. Darstellung des P) (Berzelius, Schlösing, Bl. [2] **2**. 350); durch K (Thénard: Vauquelin), auch Na und Mg (Bunsen, A. **138**. 257) werden sie zu Phosphiden; durch Kochen mit KOH werden einzelne in H_2O unlösl. Salze nicht zerlegt wie $Ca_3P_2O_8$, anderen, wie den Phosphaten von Mg, Mn, Fe, Cr, wird mehr oder weniger H_3PO_4 als K-Salz entzogen.

Pyrophosphorsäure.

Paraphosphorsäure.

$H_4P_2O_7$. Konstitutionsformel: $O = P(OH)_2.O.(OH)_2P = O$; MG. 177,64; 100 Thle. enthalten 79,78 P_2O_5, 20,22 H_2O.

Geschichtliches. Clark fand 1828, dass die Lsg. von geglühtem Natriumphosphat $AgNO_3$ nicht mehr gelb, sondern weiss fällt, und gab der neuen Säure auch den Namen Pyrosäure; die freie Säure und Salze derselben wurden von Gay-Lussac 1829 dargestellt; ihr Verhalten gegen Eiweisslsg. war schon von Berzelius und Engelhart 1826 erkannt worden (Kopp, Gesch. 3. 333).

Vorkommen. Findet sich im Pyrophosphorit von Westindien, $Mg_2P_2O_7 + 4Ca_2P_2O_7 + 4Ca_3P_2O_8$ (Shepard, Sill. [3] **15.** 49).

Darstellung. Beim Erhitzen von H_3PO_4 auf 213° in einer Pt-Schale, bis eine in H_2O gelöste Probe mit $AgNO_3$ keinen gelben, sondern einen rein weissen Niederschlag gibt (Graham, P. A. **32.** 33). Durch Erhitzen von Na_2HPO_4, Fällen des Na-Salzes mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Zerlegen des $Pb_2P_2O_7$ mit H_2S bei gewöhnlicher T.; die so erhaltene Lsg. muss bei gewöhnlicher T. konz. werden, da in der Wärme unter Aufnahme von H_2O Bildung von H_3PO_4 erfolgt. Durch Einwirkung von HPO_3 auf H_3PO_4 nach: $HPO_3 + H_3PO_4 = H_4P_2O_7$; von $POCl_3$ auf Orthosäure nach: $5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$ (Geuther, J. pr. [2] **8.** 359).

Eigenschaften. Aus H_3PO_4 durch Erhitzen dargestellt, farblose, glasige Masse (Graham l. c.); bei langem Stehen von geschmolzener HPO_3 wurden durch Aufnahme von H_2O zufällig undurchsichtige, undeutliche, dem Traubenzucker ähnliche Kryst. erhalten (Péligot, A. ch. **73.** 286). In wässeriger Lsg., auch verd., ist sie bei gewöhnlicher T. lange haltbar; durch Kochen mit H_2O, rascher noch mit Säuren, geht sie in H_3PO_4 über (Graham l. c.); am leichtesten beim Kochen mit H_2SO_4 (Weber, P. A. **76.** 21). $H_4P_2O_7$ ist eine zweibasische, nicht vierbasische Säure; ihre Konstitution durch

$$\begin{array}{c} -OHHO- \\ O{=}P{-}OHHO{-}P{=}O \\ -\ O\ - \end{array}$$

auszudrücken. Gibt zwei Reihen von Salzen (Pyrophosphate): $R_4P_2O_7$ neutrale Salze und $H_2R_2P_2O_7$ saure Salze. Dieselben entstehen bei der Absättigung der freien Säure mit Basen; beim Glühen von H_3PO_4 oder HPO_3 mit Basen in solchem Verhältnisse, dass auf 2 At. P 4 At. R oder was ihm äquivalent ist, in Verbindung treten; beim Erhitzen von sauren Orthophosphaten HR_2PO_4; das Na-Salz bildet sich bei längerem Erhitzen auf 240° (Rose), das Ag-Salz bei 170° (Schwarzenberg, A. **65.** 161); Ag-Salz auch durch Erhitzen einer Lsg. von Ag_3PO_4 in H_3PO_4 und Fällen mit Ae. (Hurtzig und Geuther, A. **111.** 159). Die Neutralsalze der Alkalien sind lösl., reagiren schwach alkalisch; alle anderen sind unlösl. in H_2O; die sauren Salze sind zumeist lösl. in H_2O,

reagiren schwach sauer; viele unlösl. Neutralsalze, wie die des Zn, Pb, Cu, Ag, Hg_2O, FeO, Fe_2O_3, sind in $Na_4P_2O_7$ lösl., werden durch Zusatz von wenig H_2SO_4 gefällt, durch überschüssige H_2SO_4 wieder gelöst; die Zn-, Cu-, FeO-, Fe_2O_3-Salze werden aus der Lsg. in wenig H_2SO_4 durch Kochen als $\overset{II}{R}_2P_2O_7$ gefällt und werden dann von $Na_4P_2O_7$ nicht mehr gelöst, auch nicht von verd. H_2SO_4 (Gladstone, Soc. [2] 5. 435). Unlösl. $R_4P_2O_7$ sind beim Kochen mit H_2O oder neutralen Salzlsgn. unveränderlich (Gladstone), ebenso die Lsgn. von Alkalipyrophosphaten (Rose); durch Erhitzen mit H_2O auf 280° gehen $R_4P_2O_7$ in HR_2PO_4 oder, wenn unlösl. Orthophosphate entstehen können, in HR_2PO_4, R_3PO_4 und freie H_3PO_4 oder R_3PO_4 und H_3PO_4 über (Reynoso). Saure Pyrophosphate geben durch Glühen Metaphosphate RPO_3.

Durch H in Weissglut werden Pyrophosphate in Orthophosphate verwandelt, die überschüssige Säure verflüchtigt sich zum Theil als solche, zum Theil zerfällt sie in H_3PO_3, PH_3 und amorphen P; Salze von reduzirbaren Metallen geben auch Phosphide oder die Metalle selbst (Struve, N. Petersb. Ak. Bl. 1. 239). Beim Kochen der wässerigen Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit Schwefelblumen entstehen H_3PO_4, H_2S und $Na_2S_2O_3$ (Girard, C. r. 56. 797). PCl_3 wirkt nach: $3H_4P_2O_7 + PCl_3 = 6HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$; PCl_5 nach: $H_4P_2O_7 + PCl_5 = 2HPO_3 + POCl_3 + 2HCl$ oder $H_4P_2O_7 + 5PCl_5 = 7POCl_3 + 4HCl$; $POCl_3$ nach: $2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$ (Geuther, J. pr. [2] 8. 359).

Nachweis. Freie $H_4P_2O_7$ fällt $CaCl_2$ und $BaCl_2$ nicht, $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ dagegen werden weiss gefällt; aus $AgNO_3$ fällt weisses $Ag_4P_2O_7$ (Unterschied von H_3PO_4); Eiweisslsg. wird durch die freie Säure nicht koagulirt (Unterschied von HPO_3); nach dem Neutralisiren mit Alkali gibt sie mit einer Lsg. von Luteokobaltchlorid in mässiger Verdünnung sogleich, bei stärkerer erst beim Umschütteln einen röthlichgelben Niederschlag; die Lsgn. von H_3PO_4 und HPO_3 geben erst nach Stunden einen Niederschlag (Braun, Fr. 3. 468).

Kondensirte Phosphorsäuren.

Ebenso wie 2 Mol. H_3PO_4 sich unter Austritt von 1 Mol. H_2O zu Pyrophosphorsäure vereinigen, können auch n Mol. H_3PO_4 unter Abspaltung von (n—1) Mol. H_2O zusammentreten. Bis jetzt sind zwei kondensirte Säuren bekannt.

Tetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$. Das Na-Salz bildet sich nach Fleitmann und Henneberg (A. 65. 30) beim Zusammenschmelzen von $NaPO_3$ und $Na_4P_2O_7$ oder von $NaPO_3$ und Na_3PO_4, auch von Natriumhexametaphosphat mit Pyrophosphat oder Orthophosphat nach: $Na_6P_6O_{18} + 3Na_4P_2O_7 = 3Na_6P_4O_{13}$ und $Na_6P_6O_{18} + 2Na_3PO_4 = 2Na_6P_4O_{13}$; aus der erkalteten Schmelze zieht heisses H_2O das krystallisirbare Salz aus; längeres Erwärmen der Lsg. führt es in Orthophosphat über; durch Umsetzung werden aus dem Na-Salze die Salze mit anderen Metallen erhalten; über diese von Fleitmann und Henneberg Sesquiphosphate genannten Verbindungen vergl. auch Ger-

hardt (C. r. des trav. chim. **1849**. 12) und Kraut und Uelsmann (A. **118**. 99).

Dekaphosphorsäure $H_{12}P_{10}O_{31}$. Das Na-Salz entsteht beim Zusammenschmelzen von $4Na_6P_6O_{18}$ mit $3Na_4P_2O_7$ (Fleitmann und Henneberg).

Metaphosphorsäure.

Glasige Phosphorsäure. Phosphorglas.

HPO_3. Konstitutionsformel: O=PO(OH). MG. 79,84; 100 Thle. enthalten 88,75 P_2O_5; 11,25 H_2O.

Geschichtliches. Die unreine, Ca-haltige HPO_3 scheint schon früher bekannt gewesen zu sein, als P selbst; Becher beschrieb die Darstellung des Phosphorglases schon 1669. Nachdem die Zusammensetzung der Knochen von Gahn 1769 oder von Schele 1771 ermittelt worden war, wurde das Phosphorglas von Macquer und Poulletier de la Salle 1777 angeblich nochmals entdeckt; den Ca-Gehalt erkannte Proust 1781 (Kopp, Gesch. **3**. 335).

Bildung und Darstellung. Durch Lösen von P_2O_5 in der berechneten Menge H_2O unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; Lsg. erfolgt langsam (Berzelius, A. ch. **2**. 151, 217, 329; **10**. 278). Durch Erhitzen von H_3PO_4 auf 316° (Gregory; Maddrell l. c.). Durch Einwirkung von Br auf H_3PO_3 nach: $H_3PO_3 + 2Br = HPO_3 + 2HBr$ (Gustavson, N. Petersb. Ak. Bl. **11**. 299). Aus H_3PO_4 durch PCl_3 nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$; mit $POCl_3$ nach: $2H_3PO_4 + POCl_3 = 3HPO_3 + 3HCl$; aus $H_4P_2O_7$ mit PCl_3 nach: $3H_4P_2O_7 + PCl_3 = 6HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$; mit PCl_5 nach: $H_4P_2O_7 + PCl_5 = 2HPO_3 + POCl_3 + 3HCl$; mit $POCl_3$ nach: $2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$ (Geuther, J. pr. [2] **8**. 359). Durch Fällen von $NaPO_3$ mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Zersetzen des $Pb(PO_3)_2$ mit H_2S in Lsg. zu erhalten (Graham l. c.); beim Glühen von Ag_3PO_4 mit SiO_2 oder Quarzsand und Zerlegen der Masse mit ungenügenden Mengen von HCl entsteht eine Eiweiss koagulirende, somit HPO_3 enthaltende Lsg. (Horsford, Am. Chem. [2] **1**. 284).

Eigenschaften. Aus H_3PO_4 bereitet nach dem Erkalten glasige Masse; die aus Knochen bereitete, das officinelle Acidum phosphoricum glaciale, enthält gewöhnlich Ca und Mg, auch Na; der oft beträchtliche Gehalt an diesen Metallen scheint auf die glas- oder eisähnliche Beschaffenheit von Einfluss zu sein; reine HPO_3 ist eine weiche, klebrige Masse (Brescius, Fr. **6**. 187). An der Luft zerfliesslich; feste HPO_3 zerspringt mit H_2O übergossen in Stücke, die herumgeschleudert werden; Lsg. erfolgt allmählich unter Wärmeentwicklung (Berzelius). In wässeriger Lsg. einige Zeit haltbar, beim Kochen mit H_2O, schneller mit Säuren in H_3PO_4 übergehend, ohne inzwischen $H_4P_2O_7$ zu bilden (Graham).

HPO_3 ist eine einbasische Säure, die Konstitution auszudrücken durch O=PO(OH); gibt nur eine Reihe von Salzen (**Meta-**

phosphate). Dieselben entstehen durch Vereinigung der freien Säure mit Basen; durch Glühen von H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$ mit so viel Basis, dass auf 1 At. P 1 At. R oder was ihm äquivalent ist, in Wirkung tritt; durch Glühen von sauren Ortho- und Pyrophosphaten, H_2RPO_4 und $H_2R_2P_2O_7$, unter Abspaltung von H_2O; durch Glühen von $Na_4P_2O_7$ im CS_2-Dampf (Müller, P. A. **127**. 404); durch Einwirkung von $POCl_3$ auf K_2O und $NH_4.CO_2.NH_2$ (?) nach: $2K_2O + POCl_3 = KPO_3 + 3KCl$ (Gladstone, Soc. [2] 5. 435); nicht aus $Ba(OH)_2$, durch welches $HBaPO_4$ gebildet wird (Geuther). Die Alkalisalze sind in H_2O lösl., K-Salz schwerlösl. (Graham), reagiren neutral, die Salze mit den übrigen Metallen sind Niederschläge.

HPO_3 wird durch H in statu nascendi ebensowenig verändert wie H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$; durch Elektrolyse wird selbstentzündliches PH_3 gebildet (Janecek, Ch. C. **1888**. 274). Durch Kochen mit H_2O geht sie in H_3PO_4 über; nach Sabatier (C. r. **108**. 738, 804) um so rascher, je konzentrirter die Lsgn., und bei gleicher Konzentration je höher die T. ist; unorganische Säuren beschleunigen, organische verzögern die Umwandlung; mit Alkali vollständig neutralisirte Lsgn. zeigen bei 0° keine, bei 43,5° eine sehr geringe, bei fortgesetztem Kochen vollständige Umwandlung; partiell ges. Lsgn. verändern sich langsamer als freie Säure, schneller als völlig neutralisirte; bei Gegenwart von freiem Alkali erfolgt die Umwandlung schneller als in neutralen Lsgn., aber viel langsamer als die der freien Säure. PCl_5 wirkt nach: $HPO_3 + 2PCl_5 = 3POCl_3 + HCl$; $POCl_3$ und PCl_3 sind ohne Wirkung (Geuther l. c.).

Nachweis. Durch $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$ werden weisse Niederschläge gefällt; freie Säure koagulirt Eiweisslsg. (Unterschied von H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$); die Eiweissreaktion mit HPO_3 ist viel empfindlicher als die Probe mit Essigsäure und $K_6Fe_2(CN)_{12}$ oder die Kochprobe mit Essigsäure und Na_2SO_4-Lsg.; ein kleines Stückchen HPO_3 in kaltem H_2O gelöst gibt mit den geringsten Spuren Eiweiss eine geringere oder stärkere Opalescenz (Hindenlang, Berl. klin. Wochenschr. **1881**).

Polymere Metaphosphorsäuren.

Durch Erhitzen des $HNa(NH_4)PO_4$ entstehen je nach der T. drei verschiedene Metaphosphate, die als glasige, unlösl. und krystallisirbare Modifikation unterschieden werden. Nach Fleitmann (P. A. **78**. 233, 338) enthalten sie verschiedene Polymere der HPO_3. Von solchen sind zu unterscheiden:

Monometaphosphorsäure HPO_3. Nur die Salze mit Alkalien bekannt; K-Salz durch Glühen gleicher Aequivalente von KOH und H_3PO_4; Na-Salz beim Erhitzen von NaOH mit etwas überschüssiger H_3PO_4, auch von $HNa(NH_4)PO_4$ bis zum Aufhören der sauren Reaktion, nicht bis zum Schmelzen; NH_4-Salz bildet sich bei längerem Erhitzen von $(NH_4)_2P_2O_6$ auf 200 bis 250°; durch Zusammenschmelzen von $KClO_3$ und $NaNO_3$ mit syrupdicker H_3PO_4 und starkes Glühen (Maddrell, Phil. Mag. [3] 30. 322). Die Salze sind in H_2O unlösl.; geben keine Doppelsalze (Fleitmann).

D i m e t a p h o s p h o r s ä u r e $H_2P_2O_6$. Die Salze $\overset{II}{R}P_2O_6$ entstehen beim Erhitzen von überschüssiger H_3PO_4 mit den Oxyden, Nitraten und anderen Salzen von Zn, Cu, Mn auf 316° (M a d d r e l l), auf ca. 350° (F l e i t m a n n); aus dem Cu-Salz können llösl., krystallisirbare Salze der Alkalien durch Sulfide derselben erhalten werden; die übrigen Salze sind wlösl. oder unlösl. (F l e i t m a n n).

T r i m e t a p h o s p h o r s ä u r e $H_3P_3O_9$. Das $Na_3P_3O_9$, aus dem die übrigen Salze durch Zersetzung darstellbar, bildet sich bei sehr langsamem Abkühlen von geschmolzenem $NaPO_3$ und bei mässigem Erhitzen von $HNa(NH_4)PO_4$ bis zum Aufhören der sauren Reaktion; alle Salze sind lösl. in H_2O, kryst.; in den Doppelsalzen sind 2 At. H durch das eine Metall, das dritte At. H durch ein anderes ersetzt (F l e i t m a n n und H e n n e b e r g, A. **65**. 387).

T e t r a m e t a p h o s p h o r s ä u r e $H_4P_4O_{12}$. Die Salze $R_4P_4O_{12}$ entstehen beim Erhitzen überschüssiger H_3PO_4 mit Bi_2O_3, CdO, PbO oder mit einem Gemenge von $Na_2P_2O_6$ und CuP_2O_6 auf ca. 300°; beim Schmelzen von mehr als 1 Mol. $Na_2P_2O_6$ mit 1 Mol. CuP_2O_6 bildet sich neben Trimetaphosphat $Na_2CuP_4O_{12}$. Das aus Bi-, Cd-, Pb-Salz mit Na_2S erhältliche $Na_4P_4O_{12}$ gibt mit wenig H_2O eine kautschukähnliche, zähe, elastische, mit viel H_2O eine unfiltrirbare, schleimige Masse; die Alkalisalze sind nicht kryst., geben mit Erdalkalien elastische Niederschläge, die beim längeren Stehen in H_2RPO_4 übergehen (F l e i t m a n n).

H e x a m e t a p h o s p h o r s ä u r e $H_6P_6O_{18}$. Die Salze $R_6P_6O_{18}$ bilden sich beim raschen Abkühlen von geschmolzenem $NaPO_3$, beim Zusammenschmelzen von Ag_2O mit H_3PO_4 im Ueberschuss. Das Na-Salz kryst. nicht, zerfliesst an der Luft; Ag-Salz unlösl.; auch Doppelsalze mit $R:R_1 = 1:5$ sind darstellbar (F l e i t m a n n). Aus dem Na-Salz fällt $BaCl_2$ einen gallertartigen, flockigen Niederschlag, der beim Kochen in $H_4BaP_2O_8$ übergeht; durch Erdalkalien und Schwermetallsalze entstehen ölige oder terpentinartige Niederschläge (G r a h a m), im Ueberschusse des Na-Salzes lösl.; das frisch gefällte Ag-Salz ist $AgPO_3$ (F l e i t m a n n, P. A. **76**. 8).

Phosphor und die Halogene.

Der drei- und fünfwerthigen Natur des P entsprechend bildet letzterer Halogenverbindungen PR_3 und PR_5, welche alle mit Ausnahme von PJ_5 bekannt sind; es können auch zwei Halogene gleichzeitig mit P vereinigt sein, ebenso O und Halogene; auch ist eine dem P_2H_4 entsprechende Verbindung P_2J_4 bekannt.

Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid.

Phosphorchlorür. Dreifach-Chlorphosphor.

PCl_3; MG. 137,07; 100 Thle. enthalten 22,59 P, 77,41 Cl.

Geschichtliches. Von Gay-Lussac und Thénard 1808 entdeckt.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt; zur Einleitung der Reaktion muss der P durch Erwärmen geschmolzen werden, weiterhin genügt die Bildungswärme, sie im Gange zu erhalten. Durch feste CO_2 verflüss. Cl reagirt nicht mit P (Schrötter, A. **56**. 160); reagirt bei —90° noch heftig (Donny und Mareska, C. r. **20**. 817); auch auf abgekühlten P unter Entzündung desselben und Explosion (Dumas, C. r. **20**. 293). Die Vereinigung erfolgt unter Verbrennung des P mit blassgrünlicher Flamme, bei Ueberschuss von P zu PCl_3, bei Ueberschuss des Cl zu PCl_5. Bei der Einwirkung von P auf die Chloride von Cu und Fe, nicht auf $PbCl_2$ (Gladstone, Phil. Mag. [3] **35**. 345) und auf $HgCl_2$ (Gay-Lussac und Thénard, Recherches **2**. 176); aus P und JCl_3 neben freiem J (Gladstone); aus P und S_2Cl_2 neben $PSCl_3$ und anderen Produkten; aus P und Se_2Cl_2 neben freiem Se (Baudrimont, A. ch. [4] **2**. 5). Durch Zersetzung von PBr_3 und PJ_3 mit Cl; durch Dest. derselben mit $HgCl_2$ (Gladstone); durch Zersetzung von PCl_5 in hoher T., auch mit H, J, HJ, Se, PH_3, Selenphosphor, vielen Metallen, PbSe, Sb_2Se_3. Intermediär beim Erhitzen von amorphem P mit konz. Lsg. von HCl im Rohre auf 200°, wobei zuerst PCl_3 nach: $2P + 3HCl = PH_3 + PCl_3$, weiterhin H_3PO_3 nach: $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$ entstehen (Oppenheim, Bl. [2] **1**. 163).

Zur Darstellung leitet man zu in einer Retorte befindlichem gewöhnlichem P trockenes Cl unter anfänglichem Erwärmen; Mischen des P mit Sand, wie vielfach empfohlen, ist überflüssig (Michaelis, ausführl. Lehrb. 5. Aufl. **2**. 327); das Destillat wird einige Tage mit P stehen gelassen, dann fraktionirt. Dumas (A. ch. [3] **55**. 172) empfiehlt amorphen, im CO_2-Strome bei 160° getrockneten P, oder dest. solchen mit $HgCl_2$.

Eigenschaften. Wasserhelle, sehr bewegliche und lichtbrechende Flüss., an der Luft weisse Nebel bildend, von zu Thränen reizendem Geruch, trockenes Lackmuspapier nicht röthend (Davy, Schw. **3**. 83, 98). SG. 1,6162 bei 0° (Pierre, A. ch. [3] **20**. 5); 1,61294 bei 0° (Thorpe, Lond. R. Soc. Proc. **24**. 295); 1,6119 bei 0°, 1,5971 bei 10°, 1,4712 bei 76° (Buff, Spl. **4**. 152); 1,45 (Davy). Sied. 73,8° bei 760 mm (Regnault, J. **1863**. 70); 76° (Buff l. c.); 76,7° bei 745,9 mm (Haagen, P. A. **131**. 122); 76 bis 78° (Dumas l. c.); 78,3° bei 751,5 mm

(Pierre l. c.); 78,5° bei 767 mm (Andrews, Soc. 1. 27). Die Tension des Dampfes ist nach Regnault (l. c.) für

0°	37,98 mm Hg	40°	233,78 mm Hg
10°	62,68 „ „	50°	341,39 „ „
20°	100,55 „ „	60°	485,63 „ „
30°	155,65 „ „	70°	674,23 „ „

D. 4,875, berechnet 4,7463 (Dumas l. c.). Gefrierpunktserniedrigung in der 100fachen Menge $POCl_3$ 0,48°, statt des von Raoult angegeben normalen Wertes 0,63° (Huntly, Soc. 59. 202). Ausdehnungskoeffizient zwischen 100 und 125° 0,00489, zwischen 125 und 180° 0,00417 (Troost und Hautefeuille, C. r. 83. 333). Spez. Wärme bei konstantem Drucke 0,1347 (Regnault). Wird bei —115° noch nicht fest (Natterer, P. A. 62. 133). Die Bildungswärme ist für $P + Cl_3 = PCl_3$ flüss. + 75,8 Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] 6. 310), + 75295 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 322). Mit Se_2Cl_2 vereinigt es sich zu einer gelben, beim Erwärmen rothwerdenden Verbindung (Baudrimont l. c.); nicht mit $SnCl_4$ (Casselmann, A. 83. 247); mit $PtCl_2$ vereinigt es sich zu einem röthlich gelben, schwer flüchtigen, an der Luft nicht rauchenden, aber leicht zerfliesslichen Körper $PCl_3,PtCl_2$, der bei 200° schmilzt, in PCl_3 lösl. ist, daraus in gelben Körnern kryst. und mit H_2O $H_3PO_3,PtCl_2$ gibt (Schützenberger, C. r. 70. 1287); ausserdem zu $2PCl_3,PtCl_2$, sowie zu durch Aufnahme von Cl aus $PCl_3,PtCl_2$ entstehendem $PCl_3,PtCl_4$ (Schützenberger, B. 5. 222, 535); mit NH_3 bildet es festes weisses $PCl_3.5NH_3$ (H. Rose; Besson, C. r. 111. 972), das bei 200° im Rohre ohne Aenderung der Zusammensetzung braun wird; die Formel $PCl_3.4NH_3$ (Persoz, C. r. 28. 86, 389) ist unrichtig (Besson l. c.).

PCl_3 zerfällt beim längeren Aufbewahren in P und PCl_5 (Casselmann l. c.); nimmt allmählich O auf und geht in $POCl_3$ über (Brodie, Odlings Handb. 1. 297); die Oxydation ist selbst bei dreitägigem Kochen sehr unvollständig (Michaelis, Z. [2] 6. 467 und 7. 151); bei 500 bis 600° soll P_2O_3 entstehen (Berthelot, C. r. 86. 859); O_3 führt es leicht in $POCl_3$ über (Remsen, Sill. [3] 11. 365); der Dampf von PCl_3 ist an einer Flamme entzündbar (Davy). In H_2O sinkt es unter; bald erfolgt unter bedeutender Wärmeentwickelung Zerlegung nach: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$ (Davy); die dabei entwickelte Wärme beträgt 65140 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 324), 63,6 Cal. (Berthelot und Louginine l. c.); dabei erfolgt, wenn PCl_3 rein ist, entgegen der Angabe von Kraut (A. 158. 332) keine Abscheidung von amorphem P; unreines PCl_3 erleidet Zersetzung unter Feuererscheinung und Abscheidung von P (Geuther, J. pr. [2] 4. 440). Mit Cl_2 vereinigt es sich zu PCl_5; durch $KClO_3$ wird es oxydirt (Dervin, C. r. 97. 576). Mit Br_2 gibt es PCl_3Br_2 (Geuther und Michaelis, Z. [2] 7. 159). Mit J erfolgt keine Vereinigung (Wurtz, A. ch. [3] 20. 472); mit HJ Umsetzung in PJ_3 und HCl (Hautefeuille); mit JBr_5 Bildung von PBr_5 und JCl_3. S wirkt beim Sied. nicht ein (Gladstone l. c.), gibt bei 130° $PSCl_3$ (Henry, B. 2. 638); H_2S unter Erwärmen Phosphorsulfür und HCl (Serullas, A. ch. 42. 25; Baudrimont); SO_2 mischt sich damit, reagirt selbst bei 140°

nicht (Michaelis l. c.); SO_3 zersetzt es nach: $SO_3 + PCl_3 = SO_2 + POCl_3$ (Armstrong, J. pr. [2] 1. 244) ohne Bildung von Nebenprodukten (Michaelis), neben einem P, S und Cl enthaltenden Körper, vielleicht auch PO_2Cl (Armstrong); H_2SO_4 reagirt beim Erwärmen nach: $3H_2SO_4 + 2PCl_3 = 2SO_2 + 5HCl + P_2O_5 + SO_2(OH)Cl$ (Michaelis); S_2Cl_2 bei 160° in 6 Stunden nach: $3PCl_3 + S_2Cl_2 = PCl_5 + 2PSCl_3$; SO_2Cl_2 bei 160° in 24 Stunden nach: $3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$ (Michaelis); SeO_2 wirkt nach: $SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$ oder $3SeO_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + Se_2Cl_2 + 3POCl_3$ (Michaelis). PH_3 gibt HCl und gelben, rasch roth werdenden P (Rose, P. A. 24. 307; Mahn, Z. [2] 5. 729); es entsteht nicht P, sondern P_4H_2; bei —20° findet beträchtliche Absorption, aber keine Einwirkung statt (Besson, C. r. 111. 972). As_2O_3 reagirt bei 110 bis 130° nach: $5As_2O_3 + 6PCl_3 = 4As + 6AsCl_3 + 3P_2O_5$ (Michaelis); Sb bildet P und $SbCl_3$ (Baudrimont); Sb_2O_3 und Sb_2O_5 verhalten sich wie As_2O_3; ebenso Bi_2O_3, SnO_2 (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449). K entzündet sich damit, im Dampfe verbrennt es mit grossem Glanze (Davy; Gladstone). Zn scheidet bei 100° P ab und gibt $ZnCl_2$ (Casselmann l. c.); PbO, CuO, HgO wirken wie As_2O_3 (Michaelis); Ag wirkt nicht (Gladstone); glühende Fe-Feile gibt Phosphid und Fe_2Cl_6 (Gay-Lussac und Thénard); CrO_2Cl_2 und MoO_3 reagiren wie andere Oxyde (Michaelis). Ohne Wirkung sind MnO_2, Fe_2O_3, WoO_3 (Michaelis), Pt (Gladstone).

Organische O-haltige Verbindungen geben gewöhnlich nach: $3ROH + PCl_3 = 3RCl + H_3PO_3$ Chloride der organischen Radikale; doch können solche Radikale auch die Cl-At. des PCl_3 ersetzen, und Verbindungen $PRCl_2$, PR_2Cl, PR_3 geben; letztere sind als substituirter PH_3 anzusehen.

Phosphorpentachlorid.

Phosphorsuperchlorid. Fünffach-Chlorphosphor.

PCl_5; MG. 207,81; 100 Thle. enthalten 14,90 P, 85,10 Cl.

Geschichtliches. Von Davy (Schw. 3. 83, 98) 1810 entdeckt.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von überschüssigem Cl auf P; auf in CS_2 gelösten P, wobei PCl_5 als in CS_2 nur wlösl. sich kryst. ausscheidet (Brodie; Carius); die Lsg. in CS_2 ist während des Einleitens abzukühlen, das so dargestellte PCl_5 enthält oft P (Müller, Z. 1862. 295). Aus PH_3 durch Cl, wobei unter Entzündung PCl_5 und HCl entstehen (Thomson; Davy); durch $SbCl_5$ (Mahn, Z. [2] 5. 729). Aus PCl_3 oder einer Lsg. von P in PCl_3 mit Cl; mit S_2Cl_2 beim Erhitzen auf 160° nach: $3PCl_3 + S_2Cl_2 = 2PSCl_3 + PCl_5$; mit $SOCl_2$ bei 160° nach: $3PCl_3 + SOCl_2 = POCl_3 + PSCl_3 + PCl_5$ (Michaelis, Z. [2] 6. 460; 7. 149). Bei der fabrikmässigen Darstellung wird P in CS_2 gelöst, mit Cl ges., das überschüssige Cl durch trockene CO_2 entfernt.

Eigenschaften. Weisse, glänzende, kryst. Masse; P-haltiges ist wachsartig, nicht glänzend (Müller l. c.); unter höherem Druck

geschmolzenes kryst. beim Erkalten in durchsichtigen Säulen; aus CS_2 ausgeschiedenes bildet deutliche, weisse Kryst. (Corenwinder, A. ch. [3] 30. 242); aus einem Gemenge von $SOCl_2$ und $POCl_3$ kryst. es in quadratischen Tafeln (Kremers; Michaelis l. c.). Sublimirt bei gewöhnlichem Drucke, ohne zu schmelzen, bei 140 bis 160°; unter höherem Druck S. 148° (Casselmann, A. 83. 247; Michaelis). Beim Vergasen für sich bei 160 bis 165° tritt partielle Dissociation ein, bei 300° vollständige; die D. beträgt deshalb bei

182°	5,078	250°	3,991
190°	4,987	274°	3,84
200°	4,851	288°	3,67
230°	4,302	327 bis 336°	3,656

(Wanklyn und Robinson, A. 127. 110), bei 185° 4,85 (Mitscherlich), berechnet 7,2; die Dissociation beträgt nach Cahours (A. 141. 42) bei

T.	D.	% der Zersetzung	T.	D.	% der Zersetzung
182°	5,08	41,7	250°	4,00	80,0
190°	4,99	44,3	274°	3,84	87,5
200°	4,85	48,5	288°	3,67	96,2
230°	4,80	67,4	300°	3,65	97,3

der Dampf hat in höherer T. die Farbe des Cl (Deville, C. r. 62. 1157), auch diffundirt daraus bei 300° gegen CO_2 Cl; im Dampfe von PCl_3 vertheiltes PCl_5 zeigt nahezu die berechnete D., nämlich 7,42 bis 6,80 (Wurtz, B. 3. 572). PCl_5 leitet nicht den Strom (Davy; Buff, A. 110. 257). Bildungswärme für $(P, Cl^5) = 104990$ cal., für $(PCl^3, Cl^2) = 29690$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 324); für $(P + Cl_5) = 107,8$ Cal., für $(PCl_3 + Cl_2) = 32,0$ Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] 6. 310). An der Luft raucht es und röthet trockenes Lackmuspapier (Davy). Vereinigt sich mit JCl, $SeCl_4$, $AsCl_3$, $AsCl_5$, $SbCl_5$, $TiCl_4$ (Tüttschew, A. 141. 111), $SnCl_4$, $HgCl_2$, Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $MoCl_4$, $WoCl_4$, $PtCl_4$ zu theilweise sehr unbeständigen Mol.-Verbindungen (Weber, J. pr. 77. 65; Baudrimont, J. pr. 87. 300; 88. 78; Casselmann, A. 83. 258; Cronander, B. 6. 1466).

Durch Erhitzen erfolgt Zersetzung in $PCl_3 + Cl_2$; H mit PCl_5 durch ein glühendes Rohr geleitet zersetzt in PCl_3, HCl, rothen P und wahrscheinlich PH_3 (Baudrimont); O in hoher T. gibt P_2O_5 und Cl (Davy), auch $POCl_3$ (Baudrimont); zur Einleitung der Reaktion bedarf es 500°, zuerst erfolgt Bildung von $POCl_3$, dann P_2O_5 (Berthelot, C. r. 86. 859); Oxydation tritt an der Luft schon bei 300° ein (Wanklyn und Robinson); O-abgebende Körper, wie $KClO_3$, glühende Metalloxyde, geben $POCl_3$ neben Metallchloriden, häufig Verbindungen dieser mit dem Ueberschuss des PCl_5; die Reaktion erfolgt oft unter Feuererscheinung (Weber l. c., Gerhardt, A. 87. 66; Schiff, ib. 102. 111; Hurtzig und Geuther, A. 111. 159; Michaelis); mit H_2O erfolgt unter heftiger Reaktion Bildung von H_3PO_4 und HCl; die dabei entwickelte Wärme 123440 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters.

2. 324); 118,9 Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] 6. 310); langsam zutretender Wasserdampf, Einwirkung von feuchter Luft, $H_4Sb_2O_7$ (Schiff), H_3BO_3 (Gerhardt) veranlassen Bildung von $POCl_3$ (Wurtz); H_2O-haltige Salze wie Alaun, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ geben H_3PO_4 und HCl, kein $POCl_3$ (Gerhardt). Auf Chloride wirkt es nicht (Schiff); auch nicht auf Bromide (Schiff), auf HBr selbst in hoher T. nicht (Gladstone); J wirkt nach: $3PCl_5 + 2J = 2(PCl_5.JCl) + PCl_3$ (Baudrimont); Jodide wirken nicht ein (Schiff); HJ gibt PCl_3, HCl und J (Wurtz); HJO_3 zersetzt es bei gewöhnlicher T. (Weber). Mit S lässt es sich zusammenschmelzen, beim Abkühlen scheiden sich aus der gelben Flüss. farblose Kryst. ab, die P, Cl und S in wechselnden Mengen enthalten (Gladstone) und mit H_2O $PSCl_3$ geben (Baudrimont); trockener H_2S reagirt nach: $PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl$ (Serullas), im glühenden Rohr entstehen Phosphorsulfid und HCl (Baudrimont); im Dampfe von PCl_5 geben glühende Metallsulfide $PSCl_3$, Metallchloride, auch S_2Cl_2 (Weber; Baudrimont); in SO_2 erw. sich PCl_5 und zerfliesst nach: $PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$ (Schiff; Geuther, B. 5. 925; vergl. auch Persoz und Bloch, C. r. **28**. 86; Kremers, A. **70**. 297); ganz trockenes SO_3 reagirt nur langsam, beim Erwärmen rascher nach: $2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$ oder bei Ueberschuss von PCl_5 nach: $S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2SO_2 + 2Cl_2 + POCl_3$ (Geuther, B. 5. 925); H_2SO_4 nach: $3H_2SO_4 + PCl_5 = 3SO_2(OH)Cl + HPO_3 + 2HCl$ (Williams; Michaelis); bei weniger H_2SO_4 in sekundärer Reaktion nach: $2SO_2(OH)Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HCl + POCl_3$ (Michaelis); SO_2Cl_2 und $POCl_3$, wie Williamson annahm, entstehen nicht (Michaelis; Baumstark); $CaSO_3$ (Carius), $Na_2S_2O_6$ (Kraut) geben $SOCl_2$; $BaSO_4$ wird zerlegt (Weber); $PbSO_4$ soll nach: $PbSO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + PbCl_2$ reagiren (Carius, A. **106**. 291), was unrichtig ist (Michaelis); $HgSO_4$ gibt $POCl_3$, SO_2Cl_2 und $HgCl_2$ (Gerhardt), $2PCl_5.SO_3$ (Persoz und Bloch). Se reagirt beim Schmelzen nach: $2Se + PCl_5 = Se_2Cl_2 + PCl_3$, bei weniger Se bleibt ein Theil PCl_5 unzersetzt (Baudrimont); SeO_2 erw. sich mit PCl_5, wird flüss., beim Erhitzen wieder fest, zuerst nach: $3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeOCl_2 + 3POCl_3$, weiterhin nach: $3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$ (Michaelis). NH_3 wirkt sehr heftig nach: $PCl_5 + 4NH_3 = PCl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$; in CCl_4 gelöstes PCl_5 verbindet sich bei Vermeidung von Erhöhung der T. zu weissem, an der Luft beständigem $PCl_5.8NH_3$ (Besson, C. r. **111**. 972; vergl. auch Liebig und Wöhler, A. **11**. 139; Gerhardt, A. ch. [3] **18**. 188). HNO_2 und HNO_3 geben H_3PO_4, Cl und N-O-Verbindungen (Persoz und Bloch); HNO_3 soll $POCl_3$ bilden (Schiff); $AgNO_3$ wird zerlegt (Weber); N_2O_4 bildet NOCl, Cl und $POCl_3$ (Müller). P verwandelt PCl_5 bei mässigem Erwärmen in PCl_3 (Gladstone); mit PH_3 reagirt es nach: $3PCl_5 + PH_3 = 4PCl_3 + 3HCl$ oder $3PCl_5 + 5PH_3 = 8P + 15HCl$ (Rose); mit P_2S_5 nach: $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$ (Weber). As und Sb geben PCl_3 neben $AsCl_3$ und $SbCl_3$; in Rothglut bildet Sb auch P (Baudrimont); SbH_3 gibt PCl_3, $SbCl_3$ und HCl (Mahn, Z. [2] 5. 729). CS_2 wirkt bei gewöhnlicher T. und 100° nicht ein (A. W. Hofmann, A. **115**. 264), bei 200° entstehen $PSCl_3$ und CCl_4 (Rathke, Z. [2] 6. 57; vergl. auch Carius und Fries, A. **112**. 193); auf Cyanide, $K_4Fe(CN)_6$ ist PCl_5 ohne Wirkung, mit KSCN entstehen

$PSCl_3$, KCl und S_2Cl_2, bei höherer T. auch PCl_3 und S (Schiff). SiH_4 verhält sich wie SbH_3, aber weniger energisch (Mahn l. c.). Sn gibt PCl_3 neben $SnCl_4$, mit dem überschüssiges PCl_5 sich verbindet. K verbrennt heftig in PCl_5 (Davy). Na entzieht in niedriger T. Cl, bildet NaCl; geschmolzenes Na entzündet sich unter Detonation, bei Ueberschuss von Na entsteht Na_3P (Baudrimont). Zn gibt in mässig hoher T. PCl_3 und $ZnCl_2$; in Glühhitze, schon bei 100° (Casselmann), entstehen auch P und Zn_3P_2; $ZnCl_2$ verbindet sich mit überschüssigem PCl_5. Cd gibt erst bei längerer Einwirkung $CdCl_2$. B_2O_3 mit PCl_5 auf 140° erh., gibt vielleicht Boroxychlorid, in hoher T. BCl_3 (Gustavson, B. 3. 426). Al reagirt heftig unter Erglühen und Bildung von PCl_3 und Al_2Cl_6, auch von P; mit überschüssigem PCl_5 vereinigt sich Al_2Cl_6. Fe gibt bei gewöhnlicher T. PCl_3, $FeCl_2$ und Fe_2Cl_6, das mit überschüssigem PCl_5 zusammentritt. Au gibt PCl_3 und $AuCl_3$; Platinschwamm mit Leichtigkeit $PtCl_4$ und eine Verbindung dieses mit PCl_5 (Baudrimont).

Aus O-haltigen organischen Verbindungen entstehen mit PCl_5 organische Chloride nach: $R.OH + PCl_5 = R.Cl + POCl_3 + HCl$ (Cahours; Gerhardt); aus S-haltigen in analoger Weise Chloride neben $PSCl_3$ (Gerhardt).

Phosphoroxychlorid.

Chlorphosphorsäure. Chlorphosphoryl.

$POCl_3$; MG. 153,03; 100 Thle. enthalten 20,23 P, 10,43 O, 69,34 Cl.

Das einzige bekannte Chlorid der H_3PO_4; die theoretisch möglichen Hydroxychloride sind nicht bekannt.

Geschichtliches. Von Wurtz (A. ch. [3] 20. 472) entdeckt.

Bildung und Darstellung. Aus PCl_3 beim Erhitzen an der Luft; durch Einwirkung von O_3 (Remsen, Sill. [3] 11. 365); von $KClO_3$, das in kleinen Mengen in PCl_3 in einer mit Rückflusskühlung versehenen Retorte eingetragen wird, nach: $3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$; Ausbeute 540 $POCl_3$ aus 500 PCl_3 (Dervin, C. r. 97. 576); auch aus PCl_3 mit SO_3, $SOCl_2$, SeO_2, $SeOCl_2$ (vergl. PCl_3). Aus PCl_5 durch O in Glühhitze; durch P_2O_5 nach: $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$ (Kolbe und Lautemann; A. 113. 240); durch SO_2, SO_3, SO_2Cl_2, $S_2O_5Cl_2$, Metalloxyde u. s. w. (vergl. PCl_5): durch feuchte Luft oder wenig H_2O nach: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$ (Wurtz); aus vielen organischen, O-haltigen Verbindungen (Gerhardt). Durch gleichzeitige Einwirkung von CO und Cl auf $Ca_3P_2O_8$, am besten mit Thierkohle gemengten $Ca_3P_2O_8$ nach: $Ca_3P_2O_8 + 2CO + 4Cl = CaP_2O_6 + 2CO_2 + 2CaCl_2$ und $CaP_2O_6 + 4CO + 8Cl = 2POCl_3 + 4CO_2 + CaCl_2$; die Reaktion beginnt bei 180°, geht am besten bei 330° bis 340°; Ausbeute 75% der theoretischen (Riban, C. r. 95. 1161). Durch Dest. von NaCl mit P_2O_5 (Kolbe und Lautemann l. c.). Zur Darstellung dest. man PCl_5 mit dem halben Gewichte völlig trockener Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) und reinigt das

Dest. durch Fraktioniren (Gerhardt, A. ch. [3] **44**. 102); Reaktion erfolgt nach: $PCl_5 + C_2H_2O_4 = POCl_3 + CO_2 + 2HCl$.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüss., an der Luft rauchend, von stechendem, dem PCl_3 ähnlichem Geruche. SG. 1,7 bei 12° (Wurtz); 1,673 bei 14° (Cahours, A. ch. [3] **20**. 369; **23**. 329); 1,662 bei 19,5° (Mendelejeff); 1,6937 bei 10°, 1,6887 bei 14 bis 15°, 1,64945 bei 51°, 1,5091 bei 110° (Buff, Suppl. **4**. 153); 1,50987 bei 107,2° (Thorpe, Lond. R. Soc. Proc. **24**. 283). Sied. 110° (Wurtz); 107,2° (Thorpe). D. des Dampfes 5,4 (Wurtz); 5,334 bei 151°, weit geringer bei 275° (Cahours). Die Ausdehnung zwischen 0° und dem Sied. entspricht $V = 1 + 0{,}001064309t + 0{,}00000112666t^2 + 0{,}000000005299t^3$. Bei —10° noch flüss., durch Berühren der Gefässwand innerhalb der Flüss. mit einem Glasstabe tritt sofort Erstarren ein; lange, farblose, blätterige oder nadelförmige Kryst. vom S. —10°; unter dieser T. sehr beständig; ein kleiner Kryst. bringt selbst grössere Mengen von nur auf — 2° abgekühltem $POCl_3$ zum Erstarren (Geuther und Michaelis, B. **4**. 769). Leitet den Strom nicht (Buff, A. **110**. 257). Bildungswärme ist für $(P, O, Cl^3) = + 145964$ cal., für $(PCl^3, O) = 70664$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 325); für $(P + O + Cl_3) = 142{,}4$ Cal. für $(PCl_3 + O) = 66{,}6$ Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] **6**. 310). Verbindet sich mit $SnCl_4$ schon bei gewöhnlicher T., mit $MgCl_2$, Al_2Cl_6 und anderen Metallchloriden (Casselmann, A. **83**. 247); mit BCl_3 zu einer sehr losen Verbindung $PBOCl_6$, von S. 73° die durch wiederholtes Sublimiren in die Komponenten zerfällt (Gustavson, Z. [2] **7**. 417).

H_2O zersetzt $POCl_3$ nach: $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$ (Wurtz). Metalloxyde bilden zumeist Phosphate, $Ba(OH)_2$ zersetzt es unvollständig zu $Ba_3P_2O_8$ (Geuther). CrO_2Cl_2 gibt P_2O_5, Cr_2O_3 und Cr_2Cl_6 (Casselmann). Aus KJ wird J frei gemacht (Schiff). Mit $CaSO_3$ reagirt es bei 150° nach: $2POCl_3 + 3CaSO_3 = Ca_3P_2O_8 + SOCl_2$ (Carius); mit SO_3 nach: $2POCl_3 + 6SO_3 = P_2O_5 + 3S_2O_5Cl_2$ (Michaelis); mit H_2SO_4 nach: $POCl_3 + 2H_2SO_4 = HPO_3 + SO_2(OH)Cl + HCl$ (Williams; Michaelis); Sulfate wirken nicht darauf ein (Michaelis). NH_3 wird rasch unter starker Erwärmung und Bildung weisser Nebel absorbirt; bei Vermeidung der Erwärmung entsteht eine weisse, sonst braune Masse von nicht konstanter Zusammensetzung (Rose, P. A. **24**. 308; **28**. 529; auch Persoz, A. ch. **44**. 321). Nitrate bilden P_2O_5, Chloride und andere Körper (Mills, B. **3**. 626). P_2S_5 gibt beim Erwärmen auf 150° P_2O_5 und $PSCl_3$ (Carius, A. **106**. 326). Zn zersetzt bei langem Erwärmen auf 100° unter Bildung von $ZnCl_2$, ZnO, auch P (Casselmann). Metalle greifen nach Gladstone nicht an; nach Reinitzer und Goldschmidt (B. **13**. 845) wirken fein vertheilte Metalle wie Ag und Hg O-entziehend und geben PCl_3; oder Cl-entziehend, wie Mg, Zn, und geben Leverrier's Phosphoroxyd, richtig $P_4H(OH)$. Auf O-haltige organische Verbindungen wirkt $POCl_3$ weniger heftig als PCl_5, gibt aber wie dieses organische Chloride, H_3PO_4 und HCl (Gerhardt, A. **87**. 66).

Pyrophosphorsäurechlorid.

$P_2O_3Cl_4$; MG. 251,28; 100 Thle. enthalten 24,64 P, 19,06 O, 56,30 Cl.

Bildung. Bei der Einwirkung von N_2O_4, auch N_2O_3, auf stark gekühltes PCl_3 neben NOCl, NO, N und P_2O_5 (Geuther und Michaelis, B. 4. 766). Man lässt die Reaktion in einem Cylinder vor sich gehen und leitet das N_2O_4 zum abgekühlten PCl_3; wenn die in der Kälte schon eintretende Einwirkung beendet ist, wird der Cylinder in lauwarmes H_2O gestellt und dadurch kondensirtes NOCl verflüchtigt, weiter wird das Produkt durch Fraktioniren von PCl_3 (Sied. 76°) und $POCl_3$ (Sied. zwischen 105 und 110°) getrennt; der zwischen 200 und 230° siedende Antheil ist $P_2O_3Cl_4$; im Rückstande bleibt P_2O_5. Auch bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf P_2O_5 im Rohre auf 200° neben anderen Produkten (Huntly, Soc. 59. 202).

Eigenschaften. Farblose, an der Luft rauchende, Kork verkohlende Flüss.; SG. 1,58 bei 7°; Sied. 210 bis 215°; beim Dest. theilweise nach: $3P_2O_3Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$, mit H_2O nach: $P_2O_3Cl_4 + 5H_2O = 2H_3PO_4 + 4HCl$ zerfallend, reagirt mit PCl_5 nach: $P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 3POCl_3$, mit PBr_5 nach: $P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POCl_2Br + POBr_3$.

Metaphosphorsäurechlorid.

$PO_2.Cl$ (?).

Nach Gustavson (B. 4. 853) entsteht bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf P_2O_5 bei 200° eine dickflüss., durchsichtige Masse, die nach: $POCl_3 + P_2O_5 = 3PO_2Cl$ entstanden, das Chlorid von HPO_3 sein soll; das Produkt ist nicht einheitlich, CS_2 entzieht demselben $P_2O_3Cl_4$; der Rückstand soll $P_7O_{15}Cl_5 = 3P_2O_5 + PCl_5$ sein (Huntly, Soc. 59. 202).

Phosphor und Brom.

Phosphortribromid.

Dreifach-Bromphosphor. Phosphorbromür.

PBr_3; MG. 270,24; 100 Thle. enthalten 11,46 P, 88,54 Br.

Geschichtliches. Von Balard zuerst dargestellt.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich je nach ihrer Menge zu PBr_3 oder PBr_5 (Balard); kleine Stücke P in Br geworfen veranlassen gefährliche Explosionen (Rose, P. A. 27. 118); Br verdrängt J aus PJ_3 (Balard).

Zur Darstellung wird P in abgekühltes Br eingetragen, damit einige Tage stehen gelassen, sodann dest. (Pierre, A. ch. [3] 20. 5);

PBr_3 entsteht auch durch Leiten von durch CO_2 mitgerissenem Br-Dampf über P (Lieben, A. **146**. 314); durch Lösen von Br und P in CS_2, Zugiessen der Br-Lsg. zu der des P, Abdest. des CS_2 und Dest. des rückständigen PBr_3 (Kekulé, A. **130**. 16). Auch aus überschüssigem amorphem P und Br (Roscoe-Schorlemer, Lehrb. **1**. 408); durch Leiten von P-Dampf über erh. Hg_2Br_2 oder $HgBr_2$ (Löwig).

Eigenschaften. Farblose, bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüss. von stechendem Geruch nach HBr, röthet Lackmuspapier nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit (Balard; Löwig); SG. 2,9249 bei 0°; Sied. 175,3° bei 760,2 mm (Pierre l. c.); 175° (Kekulé l. c.); wird bei — 12° (Balard), bei — 13,6° (Pierre) noch nicht fest, färbt die Haut orangegelb, Papier dunkelgelb, beim Erwärmen schwarz (Pierre). Die Bildungswärme für $(P + Br_3) = 54,6$ Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] **6**. 310). Löst P, der sich bei der Zersetzung mit H_2O wieder abscheidet (Löwig), auch J, damit eine rothe Lsg. gebend (Gladstone), ohne mit diesen Elementen in Verbindung einzugehen. Mit O gemengt entzündet es sich bei etwas über 200° und verbrennt nach: $2PBr_3 + 5O = P_2O_5 + 3Br_2$ (Berthelot, C. r. **86**. 859). H_2O zersetzt es unter starker Erwärmung nach: $PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$; bei wenig H_2O wird HBr entwickelt (Balard); Einwirkung erfolgt bei 8° langsam, bei 25° heftig (Löwig). Zersetzungswärme 64,1 Cal. (Berthelot und Louginine l. c.). Cl verdrängt Br unter Bildung von PCl_3 (Balard); $HgCl_2$ gibt ebenso PCl_3 und $HgBr_2$ (Gladstone, Phil. Mag. [3] **35**. 345). H_2S reagirt nach: $2PBr_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 3H_2S$ (Gladstone). PH_3 gibt schon bei —20° festen P_4H_2 (Besson, C. r. **111**. 972).

Durch organische Radikale kann Br substituirt werden; so ist $P(C_6H_5)Br_2$ bekannt (Michaelis und Köhler, B. **9**. 519).

Phosphorpentabromid.

Phosphorsuperbromid. Fünffach-Bromphosphor.

PBr_5; MG. 429,76; 100 Thle. enthalten 7,20 P, 92,80 Br.

Bildung und Darstellung. Sublimirt bei Einwirkung von überschüssigem Br auf P (Balard); beim Zufügen von überschüssigem Br zu PBr_3 und Verjagen des unverbundenen Br durch mässiges Erwärmen im CO_2-Strom (Löwig); bei Zusatz von J zu einem Gemenge von Br und PCl_3, in welchem Br ohne sich zu mischen untersinkt, unter heftiger Wärmeentwickelung nach: $PCl_3 + JBr_5 = PBr_5 + JCl_3$ (Gladstone l. c.).

Eigenschaften. Fester, citronengelber Körper; schmilzt beim Erwärmen zur rothen Flüss., die beim Erstarren rhomboidale Kryst. gibt, liefert beim langsamen Abkühlen des Dampfes rothe, beim raschen gelbe Kryst., von denen die rothen durch Reiben gelb werden (Baudrimont); geschmolzenes PBr_5 bildet in höherer T. einen rothen Dampf (Balard), bei 100° dissociirt derselbe in PBr_3 und Br_2, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen (Gladstone); aus im Wasserbade erh. PBr_5 diffun-

dirt gegen einen CO_2-Strom Br_2 unter Zurücklassung von PBr_3 (Baudrimont). Bildungswärme für $P + Br_5 = PBr_5$ fest ist 83,0 Cal., für $PBr_3 + Br_2 = PBr_5$ fest 28,4 Cal. (Ogier, C. r. **92**. 83).

H wirkt auf PBr_5 nicht ein; an feuchter Luft gibt es dicke, stechend riechende Nebel (Balard); zerfliesst zu $POBr_3$ (Gladstone); wird durch H_2O in $H_3PO_4 + 5HBr$ zersetzt (Balard). Cl bildet PCl_5 und Br (Balard); J gibt nach: $5PBr_5 + 2J = 5PBr_3 + 2JBr_5$ eine rothe Flüss.; HJ wirkt nicht ein (Gladstone). S wirkt erst beim Erwärmen ein, das Produkt riecht nach S_2Br_2 (Gladstone); H_2S reagirt nach: $PBr_5 + H_2S = PSBr_3 + 2HBr$ (Baudrimont); NH_3 vereinigt sich mit PBr_5 bei Vermeidung von T.-Erhöhung zu weissem, an der Luft wenig veränderlichem $PBr_5.9NH_3$ (Besson, C. r. **111**. 972); PH_3 reagirt nach: $3PBr_5 + PH_3 = 4PBr_3 + 3HBr$ und $PH_3 + PBr_3 = 2P + 3HBr$ (Gladstone); Sb_2S_3 nach: $3PBr_5 + Sb_2S_3 = 3PSBr_3 + 2SbBr_3$ (Baudrimont). B_2O_3 wirkt nur schwierig ein unter Bildung von etwas BBr_3 (Gustavson, B. **3**. 426). Metalle zersetzen es unter Bildung von Bromid und Phosphid (Balard); CuO und HgO geben Bromid und Phosphat (Löwig); PbO kommt damit ins Glühen (Baudrimont). Mit entwässerter Oxalsäure reagirt es wie PCl_5 (Baudrimont).

Phosphortrichlordibromid.

PCl_3Br_2; MG. 296,59; 100 Thle enthalten 10,44 P, 35,78 O, 53,78 Br.

Entsteht nach Geuther und Michaelis (Z. [2] **7**. 159) aus PCl_3 und Br_2. Beim Zufliessen von Br zu PCl_3 bilden sich zwei Flüss., von denen die spezifisch leichtere roth, beweglich, Br-haltiges PCl_3 ist; die spezifisch schwerere, dunkelgefärbte, ölige besteht aus 1 Thl. PCl_3 und 3 Thln. Br, gibt in der Kälte eine gelbrothe, kryst. Masse, die beim Schmelzen sich wieder in dieselben zwei Flüss. trennt; bei längerem Stehen im geschlossenen Rohre bei Winterkälte scheiden sich Kryst. von PCl_3Br_2 vom S. 35° ab. Die langsame Bildung spricht gegen eine Molekularverbindung (Michaelis, B. **5**. 9). Durch Einwirkung von überschüssigem Br bilden sich Molekularverbindungen $PCl_3Br_2 + Br_2$, $PCl_3Br_2 + 2Br_2$ und $PCl_3Br_2 + 3Br_2$ (Prinvault, C. r. **74**. 868); die erste bildet schöne, grosse, dunkelrothe Kryst. mit blauem Reflex, in höherer T. dunkelrothe Flüss., die sich in zwei Schichten trennt; in der Kälte werden die ursprünglichen Kryst. zurückgebildet (Michaelis, B. **5**. 411). Mit H_2O zerfällt PCl_3Br_2 nach: $3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr$ (Geuther und Michaelis l. c.).

Phosphoroxybromid.

Bromphosphorsäure.

$POBr_3$; MG. 286,26; 100 Thle. enthalten 10,82 P, 5,58 O, 83,60 Br.

Bildung. Durch Einwirkung feuchter Luft auf PBr_5 (Gladstone, J. pr. **49**. 10); bei der Einwirkung von PBr_5 auf Eisessig neben Acetyl-

bromid nach: $PBr_5 + C_2H_3O.OH = POBr_3 + C_2H_3O.Br + HBr$ (Ritter, A. 95. 210); von Oxalsäure nach: $PBr_5 + C_2H_2O_4 = POBr_3 + CO_2 + CO + 2HBr$ (Baudrimont, A. ch. [4] 2. 58). Aus PCl_3Br_2 mit H_2O neben $POCl_3$ (Geuther und Michaelis, siehe PCl_3Br_2). Zur Darstellung werden 5 Thle. PBr_5 in grossen Stücken mit 1 Thl. getrockneter Oxalsäure zusammengebracht und nicht innig gemischt; unter 180° dest. mit PBr_3 gemischtes, darüber reines $POBr_3$ (Baudrimont).

Eigenschaften. Farblose, grossblätterige Krystallmasse; SG. 2,822 (Ritter); in dünnen Blättchen farblos, in Masse orange (Baudrimont). S. 45 bis 46° (Ritter); 55° (Baudrimont); nach öfterem Schmelzen schwer erstarrend. Sied. 193° (Baudrimont); 195° (Ritter); nach Gladstone ist $POBr_3$ eine schwere, zwischen 170 und 200° sied. Flüss. D. 10,06, berechnet 9,916 (Gladstone). Die Bildungswärme für $(P + O + Br_3) = 120,0$ Cal., für $(PBr_3 + O) = 65,4$ Cal. (Ogier, C. r. 92. 83). Lösl. in H_2SO_4, daraus durch H_2O fällbar (Gladstone), in CS_2, $CHCl_3$ (Baudrimont), in Ae., Terpentinöl (Gladstone). Mit H_2O nicht mischbar, damit allmählich in H_3PO_4 und HBr zerfallend (Gladstone). Cl zersetzt es unter Verdrängung des Br; Br scheint sich zu addiren, die gelben Kryst. zerfallen in der Wärme wieder in $POBr_3$ und Br (Gladstone); geht durch BrCl successive nach: $POBr_3 + BrCl = POBr_2Cl + Br_2$, $POBr_3 + 2BrCl = POBrCl_2 + 2Br_2$ und $POBr_3 + 3BrCl = POCl_3 + 3Br_2$ in $POCl_3$ über (Geuther, Jenaische Z. 10. 130). H_2S gibt wahrscheinlich $PSBr_3$; P greift es selbst beim Sied. nicht an; Sb bildet damit $SbBr_3$; $SbCl_3$ gibt unter heftiger Reaktion $POCl_3$, PBr_3, $SbBr_3$, P_2S_3, vielleicht auch $SbOBr_3$ (Baudrimont); Sn bildet $SnBr_4$ (Baudrimont); Metalle sind ohne Wirkung (Gladstone).

Phosphoroxybromchlorid.

$POCl_2Br$.

Bildung. Zuerst erhalten aus Aethoxylphosphorchlorür und Br nach: $P(OC_2H_5)Cl_2 + 2Br = POCl_2Br + C_2H_5Br$ (Menschutkin, A. 139. 343); entsteht auch nach: $P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POCl_2Br + POBr_3$ (Geuther und Michaelis, B. 4. 769); nach: $POBr_3 + 2BrCl = POCl_2Br + 2Br_2$ (Geuther, Jenaische Z. 10. 130).

Eigenschaften. Farblose, auch schwach gelbliche Flüss. SG. 2,059 bei 0°; durch Abkühlen erstarrend; die blätterigen Kryst. haben S. 11°; Sied. 135 bis 137°. Zerfällt durch wiederholte Dest. in $POCl_3$ und $POBr_3$; beim Erhitzen auf 185° im geschlossenen Rohre erfolgt dieselbe Spaltung rasch (Chambon, Jenaische Z. 10. 92). Mit H_2O reagirt es nach: $POCl_2Br + 3H_2O = H_3PO_4 + 2HCl + HBr$. Alk. gibt damit $PO(OC_2H_5)Cl_2$.

Phosphoroxychlorbromid $POClBr_2$ entsteht bei der Einwirkung von BrCl auf $POBr_3$; Sied. 150 bis 160°; zerfällt leicht in $POCl_3$ und $POBr_3$ (Geuther, Jenaische Z. 10. 130).

Phosphor und Jod.

Phosphorjodür.

Zweifach-Jodphosphor.

P_2J_4; MG. 568,08; 100 Thle. enthalten 10,90 P, 89,10 J.

Bildung und Darstellung. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt bei gewöhnlicher T., auch bei —24° (Gazzaniga, Bibl. univ. **54**. 186), unter Wärmeentwickelung, bei Luftzutritt unter Entzündung des P (Traill, Ed. Phil. J. **12**. 217). Durch Lösen von 1 At. P in CS_2 und Eintragen von 2 At. J, wobei die anfangs rothbraune Farbe der Lsg. in Orange übergeht; durch Abkühlen erfolgt Krystallisation; durch Ueberleiten eines Luftstromes werden die Kryst. vom anhängenden CS_2 befreit (Corenwinder, A. ch. [3] **30**. 242); auch durch Abdampfen der Lsg. in einem CO_2-Strome (Berthelot und Luca, C. r. **39**. 748). Durch Zusammenschmelzen von P und J in passenden Verhältnissen (Gay-Lussac; Wurtz, A. ch. [3] **42**. 129). Durch Einwirkung von in Eisessig gelöstem J auf PCl_3 (Ritter, A. **95**. 210); von J auf PH_3 neben PH_4J (A. W. Hofmann, A. **103**. 355).

Eigenschaften. Hellorangerothe, biegsame, abgeplattete Prismen von oft beträchtlicher Grösse; S. 110° (Corenwinder); gelbe, krystallinische Masse; S. 100° (Gay-Lussac); geschmolzen hellrothe Flüss.; durch rasches Erhitzen auf 265° ist die D. bestimmbar, ohne dass nennenswerthe Zersetzung eintritt; gefunden 18,0 und 20,2, berechnet für P_2J_4 19,7 (Troost, C. r. **95**. 293). Die Bildungswärme für $(P_2 + J_4) = +41,36$ Cal. (Ogier, C. r. **92**. 83). Lösl. in CS_2 (Corenwinder). Durch H_2O tritt Zersetzung ein in H_3PO_3, HJ und gelbe Flocken, die nach Hittorf amorpher P, nach Rüdorff (P. A. **128**. 463) P_4H_2, nach Gautier (C. r. **76**. 49, 173) P_5H_3O (vergl. Phosphorsuboxyde) sind. Mit AgCl reagirt es nach: $3P_2J_4 + 12AgCl = 4PCl_3 + 12AgJ + P_2$; ein möglicher Weise entstehendes P_2Cl_4 bildet sich nicht (Gautier, C. r. **78**. 286).

Phosphortrijodid.

Dreifach-Jodphosphor.

PJ_3; MG. 410,58; 100 Thle. enthalten 7,54 P, 92,46 J.

Bildung und Darstellung. Durch Lösen von 1 At. P und 3 At. J in CS_2, Abdampfen des CS_2 bei Luftabschluss und Abkühlen der erhaltenen Flüss. in einer Kältemischung (Corenwinder l. c.).

Eigenschaften. Dunkelrothe, grosse, säulenförmige Kryst.; llösl. in CS_2; durch Ueberleiten eines Luftstromes bei 50 bis 60° von

dem anhängenden CS_2 befreit, zeigen sie S. unter 55°; der geschmolzene PJ_3 erstarrt in grossen Kryst. D. 14,32 und 14,61, berechnet 14,29 (Troost, C. r. **95**. 293); zerfällt in höherer T. unter Freiwerden von J. Bildungswärme für $P + J_3 = PJ_3$ fest ist +27,1 Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. [5] **6**. 310). Wird an feuchter Luft sehr rasch zersetzt; mit H_2O entstehen H_3PO_3, HJ und sich abscheidende gelbe Flocken (Corenwinder l. c.).

Phosphorpentajodid scheint in niedriger T. zu existiren; zerfällt aber schon bei ca. 50° in PJ_3 und J_2 (Hampton, Ch. N. **42**. 180).

Phosphortrichlorjodid PCl_3J, aus PCl_3 und J entstehend (Moot, B. **13**. 2029), kann vielleicht eine Mol.-Verbindung $2PCl_3 + J_2$ sein.

Phosphoroxyjodide. $\mathbf{P_3O_8J_6}$ und $\mathbf{PO_2J_2}$, bei Darstellung von C_2H_5J, resp. von rauchender HJ als Dest.-Rückstände gewonnen, in H_2O llösl. goldgelbe oder körnige rothe Kryst., lösl. in H_2O, Alk., Ae., S. 140°, geben in höherer T. zu einem gelben Sublimate sich verdichtende gelbe Dämpfe (Burton, Ch. N. **44**. 268); lassen keine Deutung zu; jedenfalls Gemenge, wegen der Löslichkeit in H_2O, Alk. gewiss keine wahren Oxyjodide.

Phosphor und Fluor.

Phosphortrifluorid.

PFl_3; MG. 88,14; 100 Thle. enthalten 35,13 P, 64,37 Fl.

Die von Davy und Dumas (A. ch. **31**. 435) durch Dest. von $PbFl_2$ und $HgFl_2$ mit P erhaltene, stark rauchende Flüss., auch die von Mac Ivor (Ch. N. **32**. 232) aus PBr_3 und $AsFl_3$ dargestellte, bei ca. 60° siedende Flüss. waren bestimmt kein PFl_3. Durch Einwirkung von amorphem P auf glühendes $PbFl_2$ erhielt Pfaundler (A. W. **46**. 258) Pb und wenig bei —20° nicht kondensirbare saure Dämpfe, das Glasrohr war stark angeätzt. Darstellung durch Erhitzen von getrocknetem Cu_3P_2 mit $PbFl_2$ (Moissan, C. r. **99**. 655); auch aus PCl_3 und $AsFl_3$, PBr_3 und $ZnFl_2$ (Moissan, A. ch. [6] **19**. 286); aus PFl_5 bei Zerlegung durch den elektrischen Funken (Moissan, C. r. **103**. 1227), durch erh. Platinschwamm (Moissan, Bl. [3] **5**. 454), durch Metalle (Poulenc, C. r. **123**. 75).

Eigenschaften. Farbloses Gas; bei 24° unter 180 Atm. nicht koërcibel, durch Entspannen auf 50 Atm. flüss., schnell wieder vergasend; bei —10° und 40 Atm. farblose, bewegliche Flüss., greift Glas nicht an; D. 3,022, berechnet für PFl_3 3,0775; in Luft nicht brennbar; mit 0,5 Vol. O gemischt durch Berührung mit einer Flamme oder durch den elektrischen Funken detonirend; in reinem Zustande nicht an der Luft rauchend (Moissan l. c.). Bildungswärme für $P + Fl_3 = 106,2$, 107,1 und 109,7 Cal.; die Differenzen erklären sich dadurch, dass die Reaktion $PFl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HFl$ nicht glatt vor sich geht (Berthelot, C. r. **100**. 172). Zerfällt mit H_2O in H_3PO_3 und HFl,

wird von KOH und NaOH unter Bildung von Phosphiten absorbirt; durch amorphes B oder kryst. Si unter Bildung von BFl_3, resp. $SiFl_4$ zersetzt; beim Verpuffen mit O entsteht $POFl_3$, das sich mit H_2O zu H_3PO_4 und HFl umsetzt (Moissan). Gibt mit $PtCl_4$ eine Verbindung (Moissan, Bl. [3] 5. 454).

Phosphorpentafluorid.

PFl_5; MG. 126,26; 100 Thle. enthalten 24,52 P, 75,48 Fl.

Bildung und Darstellung. Aus $AsFl_3$ und PCl_5 unter sehr energischer Reaktion (Thorpe, Ch. N. **32.** 232); aus PFl_3 und Fl_2 (Moissan, Bl. [3] 5. 880); aus PFl_3 beim Durchschlagen elektrischer Funken wenigstens theilweise nach: $5PFl_3 = 3PFl_5 + P_2$ (Moissan, C. r. **99.** 970); bei der spontanen Zersetzung von PFl_3Cl_2 bei 250° nach: $5PFl_3Cl_2 = 3PFl_5 + 2PCl_5$ (Poulenc, C. r. **123.** 75); von PFl_3Br_2 quantitativ nach: $5PFl_3Br_2 = 3PFl_5 + 2PBr_5$ (Moissan, C. r. **100.** 1348).

Eigenschaften. Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas (Thorpe; Moissan), von stechendem Geruche; D. 4,49, berechnet 4,4043 (Moissan); bei 16° unter 46 Atm. farblose Flüss., die Glas nicht angreift; durch Entspannen schneeartige, schnell schmelzende Masse; der kritische Punkt ist 16° bei 125 Atm. (Moissan, C. r. **101.** 1490). Wird durch den elektrischen Funken in $PFl_3 + Fl_2$ zerlegt; bildet mit Spuren von H_2O $POFl_3$ und HFl, daneben entstehendes $SiFl_4$ stammt aus dem Glase (Moissan, C. r. **103.** 1227); wird von J bei 500°, von S bei 440°, von P bei Dunkelrothglut nicht zersetzt (Moissan); erh. Platinschwamm spaltet es in $PFl_3 + Fl_2$ (Moissan, Bl. [3] 5. 454); gibt mit N_2O_4 in niedriger T. eine feste, weisse, krystallinische Verbindung $2PFl_5.N_2O_4$, welche bei gewöhnlichem Druck und T. allmählich, beim Erwärmen rascher in die Bestandtheile wieder zerfällt und mit H_2O NO, HNO_3, H_3PO_4 und HFl gibt (Tassel, C. r. **110.** 1264); PFl_5 verbindet sich auch mit $PtFl_4$ (Moissan).

Phosphortrifluordichlorid.

PFl_3Cl_2.

Entsteht aus PFl_3 und Cl_2 unter Kontraktion des Vol. auf die Hälfte (Poulenc, C. r. **123.** 75). Farbloses Gas von stark reizendem Geruche, nicht brennbar an der Luft; D. 5,40, berechnet 5,46; wie PCl_5 zerzetzlich. Zerfällt bei 250° in PFl_5 und PCl_5; mit Spuren von H_2O gibt es $POFl_3 + 2HCl$, mit viel H_2O H_3PO_4, HCl und HFl; mit S $PSFl_3$ und S_2Cl_2; reagirt mit NH_3 nach: $PFl_3Cl_2 + 4NH_3 = PFl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$; gibt mit P auf 120° erh. PFl_3 und PCl_3; Na absorbirt es vollständig; Sn, Mg, Pb, Al, Fe, Ni nehmen schnell Cl_2 auf unter Abspaltung von PFl_3; Hg wirkt ebenso in der Kälte langsam, in der Wärme rasch (Poulenc l. c.).

Phosphortrifluordibromid.

PFl_3Br_2.

Entsteht durch Absorption von PFl_3 in Br unter Verschwinden der Farbe desselben (Moissan, C. r. **100**. 1348).

Bei —10° bernsteingelbe, leichtbewegliche Flüss.; die Dämpfe riechen stark reizend; unter —20° zu kleinen, blassgelben Kryst. erstarrend. Zerfällt durch spontane Zersetzung in gasförmiges PFl_5 und PBr_5, wird durch H_2O in H_3PO_4, HFl und HBr zersetzt (Moissan).

Phosphoroxyfluorid.

$POFl_3$; MG. 104,10; 100 Thle. enthalten 28,74 P, 15,33 O, 54,93 Fl.

Entsteht bei Verpuffung von mit 0,5 Vol. O gemengtem PFl_3 durch einen kräftigen elektrischen Funken; auch beim Ueberleiten von PFl_3 und O über Platinschwamm (Moissan, C. r. **102**. 1245); nach der Kolbe und Lautermann'schen Reaktion für Darstellung von $POCl_3$ beim Erhitzen von Kryolith mit P_2O_5 nach: $3NaFl + 2P_2O_5 = POFl_3 + 3NaPO_3$ (Thorpe und Hambly, Ch. N. **60**. 254); durch Einwirkung von $POCl_3$ auf H_2O-freies, zuvor auf 300° erh. $ZnFl_2$ schon bei gewöhnlicher T., rascher beim Erwärmen (Moissan, Bl. [3] **4**. 260).

Farbloses Gas von stechendem Geruche, an der Luft rauchend; bei 16° unter 15 Atm. Druck, bei gewöhnlichem Druck bei —50° flüss.; durch Komprimiren bei 50 Atm. und Entspannen fest, eine schneeartige Masse bildend; D. 3,68 und 3,75, berechnet 3,63; wird von H_2O absorbirt und sofort zu H_3PO_4 und HFl zersetzt (Moissan).

Phosphor und Schwefel.

Die beiden Elemente verbinden sich in mannigfachen Verhältnissen mit einander; als wirkliche Verbindungen sind indess nur P_4S_3, P_2S_3, P_3S_6 und P_2S_5 sicher nachgewiesen; als nicht existirend haben sich nach neueren Untersuchungen die von Pelletier (A. ch. **4**. 1), Faraday (A. ch. **7**. 71), Böttger (J. pr. **12**. 357), Levol (A. ch. **67**. 332), Dupré (A. ch. **73**. 485), Berzelius (A. **46**. 129 und 255) beschriebenen P_4S, P_2S, PS, P_2S_6 und P_2S_{12} ergeben. Die Mehrzahl derselben sind als Gemenge erkannt worden; P_2S und PS (Berzelius, Dupré) sind Gemenge von P_2S_3 und P (Isambert, C. r. **96**. 1628); ebenso sind die beiden flüss. P_4S und P_2S von Ramme (B. **12**. 941) als Gemenge, P_2S_6 und P_2S_{12} als S, dem durch CS_2 entfernbarer P anhängt, nachgewiesen worden.

Die wahren Verbindungen entstehen nur bei etwas erhöhter T., entwickeln bei ihrer Bildung bedeutende Wärmemengen; bei Anwendung von gewöhnlichem P erfolgt die Bildung unter äusserst heftigen Explosionen; auch bei Vereinigung unter erh. H_2O können solche eintreten (Pelletier); es entstehen keine S-ärmeren Verbindungen als P_4S_3. Die

übrigen P- und S-haltigen Körper bilden sich ohne merkliche Wärmeentwickelung, oft schon bei gewöhnlicher T. (Wicke, A. **86.** 115).

Hier sollen nur die Verbindungen Berücksichtigung finden, bezüglich der Gemenge sind die zitirten Abhandlungen zu vergleichen.

Phosphorsubsulfür.

Anderthalb-Schwefelphosphor.

P_4S_3; MG. 219,78; 100 Thle. enthalten 56,35 P, 43,65 S.

Geschichtliches. Von Lemoine (Bl. [2] **1.** 407) zuerst dargestellt.

Bildung und Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von etwas mehr als 4 At. amorphem P und 3 At. S bei 160° unter plötzlicher, starker Wärmeentwickelung; das Produkt wird in CS_2 gelöst, durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht, schliesslich bei 200° im CO_2-Strome von CS_2 befreit (Lemoine l. c.). Bei Anwendung selbst eines grossen Ueberschusses von amorphem P entsteht auch im geschlossenen Rohre bei 260° keine P-reichere Verbindung (Lemoine; Ramme, B. **12.** 1351). Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen von amorphem P und Schwefelblumen in einer CO_2-Atmosphäre (Rebs, A. **246.** 367). Bei Anwendung von gewöhnlichem P muss auf 320° im Rohre erh. werden (Ramme).

Eigenschaften. Aus CS_2, PCl_3 oder $PSCl_3$ kryst. es in geraden, rhombischen Prismen (Lemoine), in grossen, derben Säulen (Ramme; Rebs); durch Sublimation bei 260° bilden sich wahrscheinlich reguläre Kryst. (Lemoine). S. 142° (Lemoine), 165° (Rebs), 166° (Ramme); schmilzt zu einer röthlichen Flüss., die zur gelben Masse erstarrt (Lemoine); dest. bei 300 bis 400°; im CO_2-Strome schon bei 260° ganz flüchtig; D. entsprechend P_4S_3 (Ramme; Rebs). Wird durch fraktionirte Lsg., Krystallisation und Sublimation stets von konstanter Zusammensetzung erhalten (Lemoine). Lösl. in CS_2, PCl_3, $PSCl_3$; in wässerigen Lsgn. von K_2S und Na_2S, damit wahrscheinlich Verbindungen gebend; Alk. und Ae. zersetzen es (Lemoine). An der Luft bei gewöhnlicher T. fast unveränderlich, beim Erhitzen gegen 100° entzündlich; kaltes H_2O wirkt fast nicht, H_2O bei 100° gibt allmählich H_2S und H_3PO_3; Cl zersetzt langsam, vollständig; HCl und H_2SO_4 wirken in der Kälte kaum ein; HNO_3 löst es in der Kälte unter Zurücklassung von S, Königswasser vollständig; KOH in warmer wässeriger Lsg. gibt H, PH_3, K_2S und K_2HPO_3; $Pb(OH)_2$ gibt bei 200° PbS und gasförmige Produkte.

Phosphortrisulfid.

Phosphorsulfür. Dreifach-Schwefelphosphor.
Sulfophosphorige Säure. Phosphoriges Sulfid.

P_2S_3; MG. 157,86; 100 Thle. enthalten 39,22 P, 60,78 S.

Bildung und Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von 2 At. amorphem P und 3 At. S in einer CO_2-Atmosphäre; die Ver-

einigung erfolgt ohne Explosion, aber unter heftiger Wärmeentwickelung und theilweiser Sublimation der Verbindung (Kekulé, A. **90**. 309; Lemoine l. c.; vergl. auch Michaelis, A. **164**. 22). Beim Zusammenschmelzen von gewöhnlichem P und S in entsprechendem Verhältnisse erfolgt unter 100° noch nicht Vereinigung, bei höherer T. meist unter heftiger Explosion; werden gewöhnlicher P und grobgepulverter S auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen, mit Sand, der mit CO_2 ges. ist, gemischt, und durch die Retorte, in der die Operation ausgeführt wird, ein CO_2-Strom hindurchgeleitet, so erfolgt die Vereinigung bei 130° ohne Entzündung oder Explosion; vom Sande wird durch Dest. getrennt (Isambert, C. r. **96**. 1499). Durch Zersetzung von PCl_3 mit H_2S (Serullas, A. ch. **42**. 33).

Eigenschaften. Graugelbe, krystallinische Masse, mit deutlichen Kryst. in den Hohlräumen (Kekulé); das nach Kekulé bereitete Präparat ist nicht rein (Rebs, A. **246**. 368); fast weiss (Lemoine); gelb (Serullas). SG. 2,00 bei 11° (Isambert); schmilzt bei 167° zu einer wenig gefärbten Flüss. (Isambert); S. gegen 290° (Lemoine); bleibt nach dem Schmelzen lange weich und durchsichtig wie S, wird beim Erstarren undurchsichtig (Berzelius, A. **46**. 129); Sied. 380° (Isambert); sublimirt unter dem Sied. des S (Berzelius); D. 7,90, berechnet 7,62 (Isambert); an der Luft bei 100° entzündlich. In kaltem CS_2 unlösl., in warmem etwas lösl. (Rebs l. c.); in ätzenden Alkalien, auch NH_3 mit blassgelber Farbe lösl., die Lsgn. sollen mit Säuren einen langsam sich absetzenden, blassgelben Niederschlag geben, der an der Luft beständiger ist als geschmolzenes oder sublimirtes P_2S_3 (Berzelius); vielleicht nur S. Bildungswärme 18,4 Cal. (Isambert). Vereinigt sich mit Sulfiden zu Sulfosalzen, die 2 At. Metalle enthalten (Berzelius), somit den Phosphiten analog zusammengesetzt wären. Verbrennt an der Luft zu P_2O_5 und SO_2 (Isambert), mit weisslichgelber Flamme und dickem Rauch (Berzelius); an feuchter Luft leicht zersetzlich unter Abscheidung von S und Bildung von H_3PO_4 (Berzelius); wird von H_2S und H_3PO_3 (Kekulé; Lemoine), von kalten Lsgn. von Alkalikarbonaten unter Abscheidung von S zersetzt (Berzelius). Gibt mit organischen, O-haltigen Körpern die entsprechenden S-Verbindungen, so mit Alk. C_2H_6S, mit Essigsäure C_2H_4OS, Thiacetsäure (Kekulé).

Triphosphorhexasulfid.

P_3S_6; MG. 284,76; 100 Thle. enthalten 32,62 P, 67,38 S.

Entsteht beim Erhitzen von gewöhnlichem P und S in CS_2-Lsg. im geschlossenen Rohre (Seiler, Diss. Göttingen 1876); auch bei der Darstellung von P_2S_3 aus amorphem P nach Kekulé (Ramme, B. **12**. 940). Hellgelbe, durchsichtige Kryst., oft 2 bis 3 cm lang; S. 296 bis 298° (Ramme l. c.); nicht 248 bis 249° (Seiler). D. ergibt P_3S_6 (Ramme, B. **12**. 1350), das Dreifache der von Seiler gefundenen Formel PS_2. Beim Destilliren im Vakuum zwischen 335 und 340° vollständig flüchtig; das Destillat entspricht fast ganz genau

P_3S_6; bei Dest. unter gewöhnlichem Druck tritt Zersetzung ein, wobei zum Theil wahrscheinlich P_4S_3 und P_2S_5 entstehen (Mai, A. 265. 192). Wird von H_2O bei 150° unter Bildung von H_2S, H_3PO_3, H_3PO_4 und einem bei 310° noch nicht schmelzenden, orangegelben Körper zersetzt (Seiler l. c.).

Phosphorpentasulfid.

Sulfophosphorsäure. Fünffach-Schwefelphosphor.

P_2S_5; MG. 221,82; 100 Thle. enthalten 27,91 P, 72,09 S.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Zusammenschmelzen von 2 At. amorphem P und 5 At. S in einer CO_2-Atmosphäre, unter starker Erhitzung der Masse und theilweiser Sublimation, aber ohne Explosion (Kekulé, A. **90.** 309). Durch Erhitzen eines Gemenges von amorphem P und S im CO_2-Strome und Abdestilliren von einem Drittel bis zur Hälfte der Masse, und Destilliren des Restes für sich in einer anderen Retorte wird es ganz rein und frei von überschüssigem S, P und leichter flüchtigen Sulfiden erhalten (V. Meyer und C. Meyer, B. **12.** 609). Durch Zusammenschmelzen von gewöhnlichem P und S in entsprechenden Mengen unter 100° erfolgt keine Vereinigung; beim stärkeren Erhitzen erfolgt sie, aber wie bei P_2S_3 unter Explosion (Ramme, B. **12.** 940). Durch Erhitzen der beiden Elemente in CS_2-Lsg. im geschlossenen Rohre durch 8 bis 10 Stunden auf 210° erfolgt die Bildung gefahrlos (Ramme l. c.).

Eigenschaften. Graugelbe (Kekulé), krystallinische Masse (Berzelius); bei langsamem Krystallisiren oft schöne, nur wenig gelbe, wenn dünn, fast farblose Kryst.; durch Destilliren und rasches Erkalten gelbe durchsichtige oder weisse undurchsichtige Masse. S. 274 bis 276° (V. Meyer und C. Meyer), Sied. 530° (Hittorf, P. A. **126.** 196); höher als der des S, Farbe des Dampfes weniger dunkel als der des S (Berzelius); D. 7,63 und 7,67, berechnet 7,67 (V. Meyer und C. Meyer). In CS_2 lösl., daraus kryst. Verbindet sich mit Sulfiden zu Sulfosalzen, die 2 At. Metall enthalten (Berzelius). Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blasser Flamme und starkem Rauch (Berzelius); an feuchter Luft zersetzlich unter Bildung von H_3PO_4 (Berzelius); H_2O zersetzt es nach: $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$ (Kekulé); PCl_5 nach: $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$ (Weber, A. B. **1859.** 325); CCl_4 gibt bei 200° CS_2 und $PSCl_3$ (Rathke, Z. **13.** 57). Durch ätzende Alkalien und NH_3 erfolgt Lsg. mit blassgelber Farbe; Säuren fällen S neben sich entwickelndem H_2S; Alkalikarbonate lösen es in der Kälte langsam unter Abscheidung von viel S, bei 60° erfolgt Zersetzung rasch unter Entweichen von CO_2, beim Kochen unter Bildung von H_2S und CO_2 (Berzelius). Verhält sich gegen organische, O-haltige Verbindungen wie P_2S_3 (Kekulé l. c.).

Phosphoroxysulfid.

$P_4O_6S_4$.

Entsteht beim Erhitzen von P_4O_6 mit S im geschlossenen Rohre auf 160°. Farblose, quadratische Kryst.; S. 102°, Sied. 295°; D. entsprechend der Formel; sehr llösl. in H_2O; damit H_3PO_3, dann H_3PO_4 und H_2S gebend; in CS_2 lösl. ohne Veränderung (Thorpe und Tutton, Ch. N. 64. 304).

Thiophosphorsäure.

Schwefelphosphorsäure.

$PS(OH)_3$; MG. 113,82.

Nur in Form von Salzen bekannt. Entsteht aus $PSCl_3$ beim Erwärmen mit mässig konz. NaOH-Lsg. nach: $PSCl_3 + 6NaOH = PS(ONa)_3 + 3NaCl + 3H_2O$, wobei die Flüss. von selbst ins Sieden kommt und etwas $PSCl_3$ überdest.; beim Erkalten erstarrt die Flüss. zur krystallinischen Masse, die mit wenig kaltem H_2O gewaschen und umkryst. wird (Wurtz, A. ch. [3] 20. 472).

Die Säure wird durch die schwächsten Säuren frei gemacht, zerfällt aber sofort nach: $PS(OH)_3 + H_2O = H_2S + PO(OH)_3$ (Wurtz), auch nach: $PS(OH)_3 = S + H_3PO_3$ (Michaelis, B. 5. 4); Cl, Br, J, HNO_3 zersetzen sie ebenso unter Abscheidung von S. Das Na-Salz ist llösl. in H_2O, gut krystallisirbar, reagirt stark alkalisch; die Salze mit Ca, Sr, Ba sind Niederschläge; das Pb-Salz ist frisch bereitet weiss, wird bald schwarz unter Bildung von PbS; Co- und Ni-Salze werden beim Kochen schwarz unter Sulfidbildung (Wurtz).

Phosphorsulfochlorid.

Chlorschwefelphosphor. Schwefelphosphorchlorid.

$PSCl_3$; MG. 169,05; 100 Thle. enthalten 18,31 P, 18,92 S, 62,77 Cl.

Geschichtliches. Von Serullas (A. ch. 42. 25) entdeckt.

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von P mit S_2Cl_2 (Wöhler und Hiller, A. 93. 274; Chevrier, C. r. 63. 1003). Aus PCl_3 durch Erhitzen mit S auf 130° im geschlossenen Rohre (Henry, B. 2. 638); durch Erhitzen mit $SOCl_2$ oder S_2Cl_2 auf 160° neben $POCl_3$, resp. PCl_5 (Michaelis, Jenaer Z. 6. 79). Aus PCl_5 durch Einwirkung von H_2S nach: $PCl_5 + H_2S = PSCl_3 + 2HCl$ (Serullas) oder durch Zusammenschmelzen mit P_2S_5 nach: $3PCl_5 + P_2S_5 = 5PSCl_3$ (Weber, J. pr. 77. 65; Thorpe, Ch. N. 24. 135); mit CS_2 nach: $2PCl_5 + CS_2 = 2PSCl_3 + CCl_4$ (Carius, A. 112. 193; Rathke, Z. [2] 6. 57); beim Leiten des Dampfes von PCl_5 über glühende Sulfide, wie Sb_2S_3 nach:

$Sb_2S_3 + 3PCl_5 = 2SbCl_3 + 3PSCl_3$ (Baudrimont, J. pr. **87**. 301; Weber), über KSCN (Schiff). Aus $POCl_3$ durch Erhitzen mit P_2S_5 auf 150° (Carius, A. **106**. 307).

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende, leichtbewegliche Flüss. von in der Kälte nicht unangenehmem, aromatischem Geruche; die Dämpfe wirken reizend; raucht an der Luft. SG. 1,631 bei 22° (Baudrimont), 1,636 bei 22° (Chevrier), 1,6816 bei 0° (Thorpe). Sied. 124,25° (Baudrimont), 124,5° bei 750 mm (Chevrier), 125° (Serullas), 125 bis 128° (Henry), 126° bei 770 mm (Thorpe), 126 bis 127° (Cahours); D. 5,963 bei 168°, 5,879 bei 244°, 5,878 bei 298° (Cahours), 5,90 (Chevrier); berechnet 5,8031. Wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt (Chevrier). Löst in der Wärme S und P, die beim Erkalten daraus kryst., beim Destilliren zurückbleiben (Serullas); mit CS_2 mischbar (Baudrimont). Zerfällt beim Leiten durch ein glühendes Rohr in S, S_2Cl_2 und PCl_3; der Dampf ist schwer brennbar, mit O gemischt explodirt er schwach (Chevrier). In H_2O untersinkend, bei gewöhnlicher T. allmählich, beim Erwärmen rasch in H_3PO_4, H_2S und HCl zerfallend (Serullas); Cl gibt PCl_5 und S_2Cl_2 (Baudrimont); J ist ohne Wirkung (Wurtz). Mit H_2S durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in P_2S_5 und HCl gespalten; gibt mit Sb_2S_3 und HgS in Rothglut Cl-Metalle und Metallphosphorsulfide (Baudrimont). HNO_3 oxydirt es schon in der Kälte (Chevrier). P bildet beim Destilliren PCl_3 und P_2S_3 (Wöhler und Hiller). Metalle wirken in der Kälte nicht; K und Na auch nicht beim Sied.; die geschmolzenen Metalle zersetzen es, K unter Explosion, in Chlorid, Phosphid und S (?) (Chevrier); ebenso Hg beim Sied. Metalloxyde, wie NaOH, $Cu(OH)_2$, Ag_2O, HgO, auch $KMnO_4$ bilden theils schon in der Kälte, theils beim Erwärmen $PS(OR)_3$ neben Chlorid (Wurtz; Cloez, C. r. **24**. 388); nebenher entstehen etwas Phosphat und S (Chevrier). Organische, O-haltige Verbindungen tauschen O gegen S aus (Cloez; Chevrier).

PS_2Cl_5 wurde von Baudrimont (A. ch. [4] **2**. 8) durch Erhitzen von PCl_5 mit S als blassgelbe, leichtbewegliche, lichtbrechende Flüss. erhalten; ist schwerer als H_2O, Sied. ca. 118°, wird bei —17° nicht fest; dürfte ein Gemenge von $PSCl_3$ und SCl_2 sein (Gerhardt); konnte durch Fraktioniren jedoch nicht in diese Körper zerlegt werden.

PS_5Cl_2 wurde von Rose beim Einleiten von PH_3 in S_2Cl_2 nach: $5S_2Cl_2 + 2PH_3 = 2PS_5Cl_2 + 6HCl$ als gelblicher, zäher Syrup erhalten; zersetzt sich mit H_2O langsam, gibt mit rauchender HNO_3 H_2SO_4 und H_3PO_4; wahrscheinlich auch ein Gemenge.

Phosphorsulfobromid.

Bromschwefelphosphor.

$PSBr_3$; MG. 302,22; 100 Thle. enthalten 10,24 P, 10,58 S, 79,18 Br.

Geschichtliches. Von Gladstone (Phil. Mag. **35**. 345) zuerst dargestellt; von Baudrimont (C. r. **53**. 517) jedoch erst richtig aufgefasst.

Bildung und Darstellung. Durch Zusatz von Br zu einer Lsg. von P und S in CS_2, Abdestilliren des CS_2 auf dem Wasserbade und fraktionirte Dest. der rückständigen, trüben Flüss.; die ersten Antheile werden, weil CS_2-haltig, getrennt aufgefangen, die späteren erstarren zu Kryst. Aus dem flüssigen Antheil des Destillats wird durch wiederholte Behandlung mit H_2O kryst. $PSBr_3 + H_2O$ abgeschieden, dieses durch Lösen in CS_2, Zufügen von $CaCl_2$ in $PSBr_3$, das nunmehr auch kryst., zurückverwandelt (Michaelis, A. **164**. 36). Durch Erhitzen von PBr_3 mit S, von PBr_5 mit Sb_2S_3, durch Einwirkung von H_2S auf PBr_5 (Baudrimont l. c.). Durch Dest. von $P_2S_3Br_4$ (Michaelis).

Eigenschaften. Schön citronengelbe Blättchen oder amorphe, kugelige Massen (Baudrimont); aus PBr_3 kryst. gelbe, reguläre Octaëder, durch Schmelzen und Erstarren gelbe, krystallinische Masse (Michaelis); SG. 2,85 bei 17° (Michaelis); S. 39° (Baudrimont), 38° (Michaelis); die gelbliche, lichtbrechende Flüss. erstarrt langsam unter Freiwerden von Wärme; färbt sich beim Erwärmen auf T. über S. braun; beginnt bei 175° zu sieden, wobei unter Ausgabe eines grünlichen Dampfes PBr_3 übergeht; bei 212 bis 215° folgt unzersetztes $POBr_3$; S und P_2S_3 bleiben zurück (Baudrimont). Nicht entzündlich; raucht an feuchter Luft. In PCl_3, PBr_3, CS_2, Ae. llösl. (Michaelis).

Zerfällt mit H_2O in H_3PO_4, HBr, H_2S und etwas S (Baudrimont); in der Kälte gegen H_2O ziemlich beständig (Michaelis). Cl zersetzt es in $PSCl_3$ und Br, resp. BrCl; bei Ueberschuss von Cl in PCl_5 und S_2Cl_2. Konz. HNO_3 wirkt stürmisch ein (Baudrimont). Mit PCl_5 entsteht $PSCl_3$ (Michaelis). Metalle wirken ein; KOH zersetzt stürmisch (Baudrimont). Alkohole werden in Alkylbromüre übergeführt.

$PSBr_3 + H_2O$ bildet sich, wie oben angegeben, aus $PSBr_3$ durch H_2O; auch bei der Dest. von $P_2S_3Br_4$, wobei ein Gemenge $PSBr_3 + PBr_3$ vom Sied. 205° übergeht, und Behandeln desselben mit H_2O, wodurch PBr_3 zersetzt, $PSBr_3$ in Hydrat übergeführt wird. Gelbe, krystallinische Masse; von aromatischem Geruche; SG. 2,7937 bei 18°, S. 35°; beim Schmelzen in $PSBr_3$ und H_2O zerfallend (Michaelis).

Pyrophosphorsulfobromid.

$P_2S_3Br_4$; MG. 476,90; 100 Thle. enthalten 12,98 P, 20,12 S, 66,90 Br.

Entsteht aus mit CS_2 übergossenem P_2S_3 durch Zufügen von mit CS_2 verd. Br und Abkühlen; nach Zugabe des Br wird der CS_2 auf dem Wasserbade abdest., der Rest desselben durch einen CO_2-Strom entfernt, die rückständige Masse durch Lösen in Ae. von einer zähen, gelben, darin unlösl. Substanz befreit, der Ae. verdunstet und durch CO_2 verdrängt (Michaelis, A. **164**. 22). Oelige, hellgelbe, an der Luft stark rauchende Flüss.; trübt sich unter Abscheidung von S; SG. 2,2621 bei 17°; nicht unzersetzt destillirbar; zerfällt dabei in P_2S_5, S und bei 205° siedendes P_2SBr_6, d. i. $PSBr_3 + PBr_3$. Mit PBr_5 reagirt es nach: $P_2S_3Br_4 + PBr_5 = 3PSBr_3$. Mit H_2O erfolgt eine

komplizirte Zersetzung; dabei entsteht wahrscheinlich auch $P_2S_3(OH)_4$. Organische Derivate, in denen Br_4 ganz oder theilweise durch OR ersetzt sind, sind bekannt (Michaelis).

Phosphorsulfobromchlorid.

$PSCl_2Br$; MG. 213,44; 100 Thle. enthalten 14,51 P, 14,98 S, 33,14 Cl, 37,37 Br.

Entsteht aus Aethylsulfophosphorigsäure mit Br nach: $P(SC_2H_5)Cl_2 + Br_2 = PCl_2Br + BrS(C_2H_5)$ und $PCl_2Br + BrS(C_2H_5) = PSCl_2Br + C_2H_5Br$ (Michaelis, B. 5. 6). Schwach gelbe Flüss. von stechendem, aromatischem Geruche; beginnt bei 150° zu sieden; dabei tritt Zersetzung unter Abscheidung von S ein; gegen H_2O sehr beständig, theilweise damit destillirbar; wird bei 150° im Rohre vollständig zersetzt in S, H_2S, H_3PO_3, H_3PO_4, HBr, HCl (Michaelis).

Phosphorsulfofluorid.

$PSFl_3$; MG. 120,12; 100 Thle. enthalten 25,78 P, 26,62 S, 47,60 Fl.

Entsteht durch Erhitzen von $AsFl_3$ mit $PSCl_3$, von $BiFl_3$ oder von $PbFl_2$ mit P_2S_5 in einer N-Atmosphäre bei T. von nicht über 250° (Thorpe und Rodger, Ch. N. 59. 236); durch Einwirkung von S auf PFl_5 neben S_2Cl_2 (Poulenc, C. r. 123. 75). Farbloses Gas (Thorpe und Rodger) von höchst unangenehmem Geruche (Poulenc); D. entsprechend $PSFl_3$; bei 10 bis 11 Atm. farblose Flüss., an der Luft selbstentzündlich, zu P_2O_5, PFl_5 und SO_2 verbrennend; wird durch den elektrischen Funken unter Abscheidung von P und S in PFl_3 und PFl_5 zersetzt; reagirt mit H_2O nach: $PSFl_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + H_2S + 3HFl$; mit Alkalien dagegen nach: $PSFl_3 + 6NaOH = Na_3PSO_3 + 3NaFl + 3H_2O$; mit NH_3 nach: $PSFl_3 + 4NH_3 = 2NH_4Fl + PSFl(NH_2)_2$, aus dem durch H_2O $PS(NH_2)_2OH$ wird; H_2SO_4, CS_2 und Hg sind ohne Wirkung (Thorpe und Rodger).

Phosphor und Stickstoff.

Phosphorstickstoff.

Beim Leiten von durch N mitgerissenen Dämpfen von PCl_5 über erh. Mg_3N_2 entsteht eine grauweisse Masse, möglicher Weise nach: $5Mg_3N_2 + 6PCl_5 = 15MgCl_2 + 2P_3N_5$ (Briegleb und Geuther, A. 123. 236); in H_2O unter Zischen theilweise lösl.; Analyse ergab keine konstanten Zahlen.

Phospham.

Phosphorstickstoff von Rose, Liebig und Wöhler.

PN(NH) (?).

Bildung. Durch Einwirkung von NH_3 auf PCl_5 bei gewöhnlicher T. bildet sich unter starker Wärmeentwicklung ein fester, weisser Körper, von Rose (P. A. **24**. 308; **28**. 529) Phosphorsuperchloridammoniak genannt; dasselbe ist ein Gemenge, dem Ae. $P_3N_3Cl_6$ entzieht; durch Erhitzen desselben verflüchtigen sich NH_4Cl und HCl; der Rückstand soll PN_2H sein (Liebig und Wöhler, A. **11**. 139; Gerhardt, A. ch. [3] **18**. 188; **20**. 255); Bildung nach: $PCl_5 + 2NH_4Cl = PN_2H + 7HCl$. Entsteht auch beim Leiten von PCl_5-Dampf über zum Verdampfen erh. NH_4Cl (Liebig und Wöhler; Gerhardt); durch Sättigen von P-freiem PCl_3 mit NH_3 und Erhitzen des völlig trockenen Produktes im CO_2-Strome bis zur Verflüchtigung des NH_4Cl (Rose).

Eigenschaften. Weisses, lockeres, in H_2O unlösl. Pulver; bei Luftabschluss in Rothglut weder schmelzend, noch flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft sich langsam oxydirend unter Bildung von P_2O_5 (Rose); befeuchtet und erh. gibt es HPO_3 und NH_3 nach: $PN(NH) + 3H_2O = HPO_3 + 2NH_3$ (Gerhardt); trockener H zersetzt glühendes Phospham zu P und NH_3; trockenes Cl und HCl verändern es nicht (Rose); mit $KClO_3$ erh., verpufft es lebhaft unter Entwickelung von Cl (Liebig und Wöhler); S wirkt beim Schmelzen oder Destilliren nicht ein; konz. H_2SO_4 gibt H_3PO_4 und SO_2 (Rose); NH_3 ohne Wirkung; verd. HNO_3 wirkt fast nicht, konz. HNO_3 gibt H_3PO_4; mit KNO_3 tritt lebhafte Verpuffung ein; CO_2 ohne Wirkung; schmelzendes KOH gibt K_2HPO_4 und NH_3, bisweilen unter Feuererscheinung; $Ba(OH)_2$ wirkt ebenso, stets unter Feuererscheinung (Rose); beim Erhitzen mit CuO, mit HgO tritt Entzündung und Bildung von Phosphaten ein (Liebig und Wöhler). Die Analysen von Rose, Liebig und Wöhler, Gerhardt stimmen ziemlich gut auf PN_2H.

Phosphorstickstoff von Pauli (A. **101**. 41). Entsteht durch Erhitzen von P_2S_5 und NH_4Cl, bis kein NH_4Cl mehr entweicht, nach: $P_2S_5 + 6NH_4Cl = 2PN_2H + 4H_2S + (NH_4)_2S + 6HCl$, auch aus amorphem P mit NH_4Cl und Schwefelblumen, angeblich Phospham. Die Analysen von Pauli gaben 52,32 bis 52,94 P, 28,73 bis 33,07 N, 1,49 H; für PN_2H berechnet 51,66 P, 46,66 N, 1,66 H; somit ist der Körper Pauli's ein anderer als Phospham oder ein Gemenge.

Phospham von Salzmann (B. **7**. 494), durch Leiten von gut getrocknetem NH_3 über mässig erh. PCl_5, bis kein NH_4Cl mehr entsteht, Aufnehmen des Produktes in H_2O, sehr lange fortgesetztes Waschen mit heissem H_2O, verd. HCl, KOH, dann wieder mit H_2O, zuletzt mit Ae. und scharfes Trocknen wird ein weisses, leichtes, amorphes Pulver erhalten; unlösl. in H_2O, Alk., Ae., konz. HCl, Alkalien; verd. HNO_3 löst es nicht, konz. wenig; konz. H_2SO_4 löst es,

aus der Lsg. durch Alkalien nicht wieder fällbar. Die Analysen geben 65,83 P, 32,70 N, 3,16 H; kann somit nicht das Phospham Rose's sein; vielleicht auch ein Gemenge.

Phosphorigsäurediamid.

$OPH(NH_2)_2$.

Entsteht aus P_4O_6 und NH_3; weisse, feste Masse; schnell lösl. in H_2O unter starker Erhitzung; in HCl lösl. unter Entwickelung von reinem, nichtentzündlichem PH_3 und Bildung von H_3PO_3 (Thorpe und Tutton, Ch. N. **64**. 304).

Amide der Phosphorsäuren.

Von den der Theorie nach möglichen Amiden sind bekannt: Monamidophosphorsäure, auch Phosphaminsäure genannt, nur in der Form organischer Derivate wie $PO(NHC_6H_5)(OC_6H_5)_2$ (Wallach und Heymer, B. **8**. 1235); Phosphorsäuretriamid $PO(NH_2)_3$; Phosphamid $PO(NH_2)(NH)$ und Phosphorsäurenitrid PON; von der Pyrophosphorsäure: Monamidosäure $P_2O_3(NH_2)(OH)_3$; Diamidosäure $P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$; Triamidosäure $P_2O_3(NH_2)_3(OH)$; Nitrilosäure $P_2O_3.N.OH$; von der Tetraphosphorsäure: Diamidosäure $P_4O_7(NH)_2(OH)_4$; Tetramidosäure $P_4O_7(NH_2)_4(OH)_2$; Tetramidosäureimid $P_4O_7(NH_2)_4(NH)$; Diamidosäurediimid $P_4O_7(NH_2)_2(NH)_2$.

Phosphorsäuretriamid.

Phosphortriamid. Triphosphamid von Schiff.

$PO(NH_2)_3$; MG. 94,95.

Ensteht durch Zuleiten von völlig trockenem NH_3 zu $POCl_3$, das anfangs gekühlt, weiterhin aber erw., unter Zerreiben der entstehenden Masse mit NH_3 ges. werden muss, nach: $POCl_3 + 6NH_3 = PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$; durch H_2O wird der NH_4Cl ausgezogen (Schiff, A. **101**. 300; Z. [2] 5. 609; Gladstone und Holmes, Soc. [2] **2**. 225). Weisse, amorphe Masse; geht durch starkes Erhitzen nach: $PO(NH_2)_3 = PON + 2NH_3$ in Phosphorsäurenitrid über, wird durch kochendes H_2O, KOH, verd. Säuren nicht angegriffen; konz. H_2SO_4, auch H_2SO_4 und HNO_3, sowie schmelzendes KOH geben H_3PO_4 und NH_3 (Schiff).

Phosphamid.

Biphosphamid von Schiff.

$PO(NH_2)(NH)$; MG. 77,94.

Entsteht durch Sättigen von PCl_5 mit NH_3-Gas, Behandeln der weissen Masse mit H_2O, kurzes Kochen mit verd. Lsg. von KOH oder K_2CO_3,

dann mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3, neuerliches Waschen mit H_2O, bis alles NH_4Cl entfernt ist (Liebig und Wöhler; Gerhardt l. c.). Weisses Pulver, unlösl. in H_2O. Bei Luftabschluss erh. in PON + NH_3 zerfallend (Gerhardt); beim Erhitzen mit H_2O vollständig (Gerhardt), unvollständig (Gladstone, Soc. [2] 7. 15) in H_3PO_4 und NH_3 übergehend; rascher in gleicher Art beim Kochen mit KOH verändert; Cl und konz. HCl wirken nicht ein; verpufft mit schmelzendem $KClO_3$; konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht, beim Erhitzen unter Bildung von SO_2, H_3PO_4 und NH_3; verd. H_2SO_4 löst in der Wärme ohne Gasentwickelung unter Bildung von H_3PO_4 und $H(NH_4)SO_4$; HNO_3, auch H_2SO_4 und HNO_3 sind ohne Wirkung; schmelzendes KNO_3 wirkt langsam; durch schmelzendes KOH oder K_2CO_3 entstehen NH_3 und K_3PO_4.

Phosphorsäurenitrid.

Phosphornitril von Gladstone. Biphosphamid von Gerhardt. Monophosphamid von Schiff.

PON; MG. 60,93.

Entsteht durch Erhitzen von gut getrocknetem Phosphamid $PO(NH_2)(NH)$ (Gerhardt l. c.); von Phosphortriamid $PO(NH_2)_3$ bei Luftabschluss (Schiff, A. 101. 299; 103. 168; Z. [2] 5. 609); durch Glühen des bei der Einwirkung von NH_3 auf $POCl_3$ entstehenden Gemenges von $POCl_2(NH_2)$ und $POCl(NH_2)_2$ und NH_4Cl (Gladstone, Soc. [2] 7. 15). Weisses, amorphes Pulver; verbindet sich nicht mit Alkalien und Säuren; schmilzt bei Rothglut und erstarrt zur schwarzen, glasigen Masse (Gladstone; Gerhardt); durch Erhitzen in H entstehen NH_3, H_3PO_4, H_3PO_3, PH_3 und H_2O, daneben ein rother Körper, vielleicht $P_4H(OH)$; Cl, J, S wirken nicht ein; durch Schmelzen in H_2S wird es dunkel, klebrig; HNO_3 wirkt nicht ein, schmelzendes KNO_3 veranlasst Verpuffung; beim Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 entstehen K_3PO_4 und NH_3 (Gerhardt).

Amidopyrophosphorsäure.

Stickstoffsäure von Gladstone. Pyrophosphaminsäure von Laurent, Gladstone.

$P_2O_3(NH_2)(OH)_3$; MG. 176,69.

Entsteht beim Erhitzen der Lsg. der freien $P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$ unter Entweichen von NH_3; auch beim Erhitzen eines Salzes dieser Säure mit überschüssiger, saurer Lsg. eines Metalles nach: $P_2O_3(NH_2)_2(OR)_2 + RCl + H_2O = P_2O_3(NH_2)(OR)_3 + NH_4Cl$ (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225); durch Zersetzung von $P_2O_3.N.(OH)$ mit H_2O nach: $P_2O_3.N.(ONH_4) + H_2O = P_2O_3(NH_2)(OH)_3 + NH_3$ (Gladstone, Soc. [2] 7. 15); durch Sättigen von $P_2O_3(OH)_4$ mit NH_3, Zu-

fügen von $Ba(OH)_2$ unter Vermeidung eines Ueberschusses wird das Tribaryumsalz erhalten; ebenso das Pb-Salz mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$; das Fe_2O_3-Salz durch Fällung von $P_2O_3(ONa)_4$ mit Fe_2Cl_6 bei Gegenwart von viel NH_4Cl, durch Fällung von lösl. Ferripyrophosphat mit NH_3 aus schwefelsaurer Lsg., von Ferripyrophosphat mit H_2SO_4 aus ammoniakalischer Lsg. (Gladstone, Soc. [2] 6. 64).

Es sind nur Salze bekannt: $P_2O_3(NH_2)(Oba)_3$ weisses, körniges Pulver; $P_2O_3(NH_2)(Ozn)_3$ ebenso; $P_2O_3(NH_2)(Ocu)_3.H_2O$; $P_2O_3(NH_2)$ —$O_3fe.H_2O$ hygroskopischer Niederschlag (ba, zn, cu = $\frac{1}{2}$RO, fe = $\frac{1}{2}Fe_2$) (Gladstone und Holmes l. c.).

Diamidopyrophosphorsäure.

Deutostickstoffphosphorsäure von Gladstone.
Phosphaminsäure von Schiff.
Pyrophosphaminsäure von Laurent, Gladstone.

$P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$; MG. 175,74.

Bildung. Beim langsamen Eintragen von P_2O_5 in sehr konz. NH_3-Flüss. (Gladstone, Soc. [2] 4. 290); bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf P_2O_5 (Schiff l. c.) nach: $P_2O_5 + 2NH_3 = P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$; beim Eintragen von PCl_5 in Stücken in gekühltes, konz. NH_3 nach: $2PCl_5 + 12NH_3 + 5H_2O = P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2 + 10NH_4Cl$ (Gladstone l. c.); durch Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3 bei 100° nach: $POCl_3 + 4NH_3 = POCl(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$ und $2POCl(NH_2)_2 + 3H_2O = P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225; auch Gladstone l. c. und ib. 6. 64); aus $P_2O_3(NH_2)_3(OH)$ beim Erhitzen mit HCl, Lösen in warmer, konz. H_2SO_4 und Erhitzen dieser Säure auf 250° (Gladstone l. c.); aus $PO(NH_2)(NH)$ durch Erhitzen mit H_2SO_4 nach: $PO(NH_2)(NH) + H_2SO_4 + 3H_2O = P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$ (Gladstone l. c.); aus $P_3N_3Cl_6$ mit H_2O oder alkokolischen Alkalien nach: $2P_3N_3Cl_6 + 15H_2O = 3P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2 + 12H_2O$ (Gladstone und Holmes; auch Gladstone, Soc. 3. 135).

Eigenschaften. Weisse, amorphe Masse; llösl. in H_2O und Alk. Zerfällt beim Erhitzen in P_2O_5 und NH_3; beim Kochen der Lsg. der Säure oder Salze in NH_3 und $P_2O_3(NH_2)(OH)_3$; wird nur durch mehrmaliges Eindampfen mit HNO_3 und $KClO_3$ in H_3PO_4 übergeführt (Gladstone und Holmes; Schiff). Gibt nur Salze mit 2R; dieselben entstehen durch genaues Neutralisiren der Säure und Doppelzersetzung mit anderen Salzen; NH_4-Salz nur unrein erhalten; Sn-Salz körniger, weisser Niederschlag; Zn-Salz gelatinös, nach dem Trocknen weisses Pulver; Cd-Salz weisser Niederschlag; Pb-Salz flockiger, weisser Niederschlag; Ag-Salz weisser Niederschlag; Cu-Salz blauer, Co-Salz violetter, Ni-Salz blauer Niederschlag; Ur-Salz auch lösl. in $(NH_4)_2CO_3$; alle lösl. in NH_3 und Säuren, auch NH_4Cl; entwickeln beim Erhitzen, leichter beim Schmelzen mit KOH NH_3. Zur Unterscheidung von $P_2O_3(OH)_4$ kann die Fällung mit Fe_2Cl_6 dienen; der weisse, flockige

Niederschlag der Diamidosäure schmilzt nicht, schwärzt sich, gibt NH_3 und ein Sublimat, der Niederschlag, den $P_2O_3(OH)_4$ erzeugt, schmilzt ohne Schwärzung (Gladstone, Soc. [2] 6. 64).

Triamidopyrophosphorsäure.

Pyroposphotriaminsäure.

$P_2O_3(NH_2)_3.OH$; MG. 174,79.

Entsteht durch Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3-Gas ohne Kühlung, bis 4 Mol. NH_3 auf $1 POCl_3$ aufgenommen sind, kurzes Erhitzen der Masse auf 220° und Kochen mit H_2O, wodurch alles Unlösliche in diese Säure übergeht, nach: $2POCl_3 + 3NH_3 + 2H_2O = P_2O_3(NH_2)_3OH + 6HCl$ oder $2POCl_3 + 9NH_3 + 2H_2O = P_2O_3(NH_2)_3OH + 6NH_4Cl$; zum Schlusse wird mit H_2O oder verd. Alk. bis zum Aufhören der Cl-Reaktion gewaschen (Gladstone, Soc. [2] 4. 1; ib. 6. 64). Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, zeigt feucht saure Reaktion; in H_2O wlösl.; wird durch dasselbe allmählich unter Bildung von $P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$ zersetzt; ebenso rasch durch heisse, konz. H_2SO_4; wird durch verd. HCl beim Kochen in H_3PO_4 und NH_3 zerlegt; beim Glühen zerlegt nach: $P_2O_3(NH_2)_3.OK = 2NH_3 + P_2O_3N.OK$. Gibt vier Reihen von Salzen: mit $\overset{I}{R} = K, NH_4, Ag, Ba, Pb, Cu, Fe$; mit $\overset{I}{R}_2 = Ba, Pb, Cu, Co$; mit $\overset{I}{R}_3 = Ag, Pb$; mit $\overset{I}{R}_4 = Hg$ (Oxyd), Pt. Alle sind unlösl. in H_2O, die meisten auch in Säuren. Den Salzen zufolge könnte die Säure auch $P_2(NH)_3(OH)_4$ Triimidopyrophosphorsäure sein (Gladstone l. c.).

Nitrilopyrophosphorsäure.

Pyrophospornitrylsäure.

$P_2O_3.N.OH$; MG. 140,77.

Das K-Salz bildet sich beim Glühen von $P_2O_3(NH_2)_3.OK$ (vergl. die vorige Verbindung) als geschmolzene, durchscheinende Masse, unlösl. in H_2O; dieselbe gibt fein zerrieben, in H_2O suspendirt, mit $AgNO_3$ einen nahe auf $P_2O_3.N.OAg$ passenden Niederschlag (Gladstone, Soc. [2] 7. 15).

Diamidotetraphosphorsäure.

Amidotetraphosphorsäure.

$P_4O_7.(NH_2)_2(OH)_4$; MG. 335,42.

Entsteht als NH_4-Salz durch Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3-Gas bei niedriger oder nur mässig hoher T.; die weisse, in H_2O lösl.

Masse enthält neben wenig ungelöst bleibender $P_2O_3(NH_2)_3OH$ eine durch Alk. fällbare Substanz, die entweder als klebrige Flüss., oder als ein Gemenge beider erhalten wird; die flüss. Verbindung mit Alk. gewaschen, oder wiederholt aus wässeriger Lsg. mit Alk. gefällt, ist $P_4O_7(NH_2)_2(ONH_4)_3OH$; sehr hygroskopisch; wird durch Kochen mit HCl in H_3PO_4 und NH_4Cl zerlegt; durch Fällen mit Metallsalzen und Zerlegen der Niederschläge mit Säuren wird $P_4O_7(NH_2)_4(OH)_2$ erhalten. Gibt beim Erhitzen auf 220° unter Entweichen von NH_3 vielleicht $P_2O_3(NH_2)_2(ONH_4)_2(OH)_2$ (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

Tetramidotetraphosphorsäure.

Tetraphosphortetraminsäure.

$P_4O_7(NH_2)_4(OH)_2$; MG. 333,52.

Entsteht durch Zersetzung der aus $P_4O_7(NH_2)_2(ONH_4)_3OH$ mit Metallsalzen entstehenden Niederschläge mit Säuren; aus dem Gemenge von flüss. und festen, durch Alk. fällbaren Körpern von der Darstellung der vorigen Verbindung durch wiederholtes Lösen in H_2O und Fällen mit Alk., bis der Niederschlag in H_2O wlösl. und trocken zerreiblich ist; aus dem flüss. Niederschlag durch mehrstündiges Kochen mit H_2O, Behandeln mit Alkalien oder starken Säuren; gewöhnlich entstehen $P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$ und $P_2O_3(NH_2)_3OH$ nebenher.

Von Salzen dargestellt und untersucht: $P_4O_7(NH_2)_4(ONH_4)OH$, $P_4O_7(NH_2)_4(OAg)_2$, $P_4O_7(NHAg)_4(OAg)_2$ (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

Tetramidotetraphosphorsäureimid.

Tetraphosphorpentazotsäure.

$P_4O_7(NH_2)_4.NH$; MG. 314,61.

Entsteht durch rasches Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3 unter starker Selbsterhitzung und Ausziehen mit H_2O; auch durch Erhitzen des mit NH_3 ges. Produktes auf über 200°, jedoch nicht bis zur Verflüchtigung des NH_4Cl, und Ausziehen mit H_2O.

Weisse Masse, gibt Salze mit Alkalien; K- und NH_4-Salz untersucht und als $P_4O_7(NH_2)_4N(NH_4)$ erkannt; Pb-, Cu-, Ag-Salze nicht von konstanter Zusammensetzung (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

Diamidotetraphosphorsäurediimid.

Tetraphosphortetrimidsäure.

$P_4O_7(NH)_2)_2(NH)_2$.

Nur als Ag_2-Salz durch Behandeln der vorigen Verbindung mit neutralem oder schwach saurem $AgNO_3$ als gelbbrauner Niederschlag erhalten; Zusammensetzung nicht immer gleich (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

Chlorphosphorstickstoff.

$P_3N_3Cl_6$; MG. 347,13; 100 Thle. enthalten 26,76 P, 12,11 N, 61,13 Cl.

Bildung. Bei der Einwirkung von NH_3 oder NH_4Cl auf PCl_5 (Wöhler und Liebig, A. **11**. 139; Wichelhaus, B. **3**. 163); beim Erhitzen von PCl_5 mit weissem Präcipitat $NHg_2Cl.3NH_4Cl$ (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225). Beim langsamen Erhitzen von $PCl_5.8NH_3$ unter 5 mm Druck erhielt Besson (C. r. **114**. 1264) bei 175 bis 200° sublimirende, farblose Kryst. vom S. ca. 106°, die mit der vorstehenden Verbindung nicht identisch, sondern polymer sein sollen; ihre einfachste Formel ist $PNCl_2$. Wird $PCl_5.8NH_3$ unter vermindertem Drucke höher erh., so sublimirt neben $PNCl_2$ auch NH_4Cl; der Rückstand ist Phospham PN_2H.

Zur Darstellung wird PCl_5 mit nicht getrocknetem NH_3 ges., die weisse Masse mit H_2O behandelt und dest., wobei $P_3N_3Cl_6$ mit den Wasserdämpfen übergeht und kryst. (Wöhler und Liebig); wird daraus durch Sublimation gewonnen (Wichelhaus); leichter, aber nicht reichlicher mit weissem Präcipitat zu erhalten; das Produkt wird mit H_2O gewaschen, sodann getrocknet, der trockene Rückstand mit Ae., $CHCl_3$ oder CS_2 ausgezogen, worin $P_3N_3Cl_6$ lösl., andere Produkte unlösl.; Ausbeute sehr gering; Bildungsgleichung nicht aufstellbar (Gladstone und Holmes). Nach Laurent (C. r. **31**. 356) soll dieselbe sein: $PCl_5 + NH_3 = PNCl_2 + 3HCl$.

Eigenschaften. Wasserhelle, dünne, sechsseitige, rhombische Tafeln; Messungen von W. H. Miller (bei Gladstone und Holmes), Groth (bei Wichelhaus); SG. 1,98; S. 110° (Gladstone); 114° (Wichelhaus); unter 100° (Wöhler und Liebig); Sied. 240° (Gladstone); 250 bis 260° (Wichelhaus); D. 12,21 (Gladstone und Holmes); 12,6 bis 12,7 (Wichelhaus), berechnet für $P_3N_3Cl_6$ 12,10; spez. Brechungsvermögen 0,316, berechnet 0,332 (Gladstone und Holmes). Unlösl. in H_2O; allmählich unter Bildung von $P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2$ zersetzt; lösl. in Alk., Ae., $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Terpentinöl; Alk. auch H_2O-freier Ae. (Wichelhaus) zersetzen $P_3N_3Cl_6$ allmählich in HCl und $P_2O_3(NH_2)_2(OC_2H_5)_2$ (Gladstone).

H in statu nascendi gibt PH_3 (Wichelhaus); in einem H-Strome ohne Veränderung sublimirbar (Gladstone); wird durch oxydirend wirkende Substanzen wie rauchende HNO_3, glühendes CuO, $PbCrO_4$ zersetzt; J ist ohne Wirkung, H_2S ebenfalls (Gladstone); erh. metallisches Ag gibt AgCl, einen in NH_3 und HNO_3 unlösl. Körper und ein in H_2O lösl. Sublimat (Gladstone); zerfällt über glühendes Fe geleitet, in $FeCl_2$, N frei von H und schwarzes Eisenphosphid (Liebig und Wöhler); wässerige Lsgn. von Säuren und Alkalien sind auch beim Erhitzen ohne Wirkung (Liebig und Wöhler); in Alk. gelöstes KOH, NaOH, NH_3, auch alkoholische Lsgn. von Metallsalzen geben Chlorid und $P_2O_3(NH_2)_2(OR)_2$ (Gladstone).

Die Konstitution ist nicht sicher bekannt; Wichelhaus gibt als mögliche Formel:

$$\begin{array}{c} N-PCl_2 \\ / \quad \backslash \\ Cl_2P-N \text{———} N-PCl_2 \end{array}.$$

Eine der Cl-Verbindung analoge Verbindung **$PNBr_2$** entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von $PBr_5.9NH_3$ unter vermindertem Drucke; farblose Kryst., S. 188 bis 190°, im Vakuum bei 150° flüchtig; Ausbeute ausserordentlich gering (Besson, C. r. **114**. 1479).

Fluorphosphamid.

$PFl_3(NH_2)_2$.

Entsteht aus PFl_3Cl_2 mit gasförmigem NH_3 nach: $PFl_3Cl_2 + 4NH_3 = PFl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$; fester, weisser, leichter, in H_2O lösl. Körper (Poulenc, C. r. **123**. 75).

Amide der Sulfophosphorsäure.

Es sind bekannt: Monamidosäure $PS(NH_2)(OH)_2$, Diamidosäure $PS(NH_2)_2.OH$ und das Triamid $PS(NH_2)_3$; die einzelnen Angaben über diese Verbindungen weichen ziemlich von einander ab.

Amidosulfophosphorsäure.

Sulfophosphaminsäure. Thiophosphaminsäure.

$PS(NH_2)(OH)_2$.

Entsteht aus $PSCl_3$ durch Schütteln mit mässig verd. NH_3 neben NH_4Cl; die Säure gibt mit Erdalkalien, Erden, Fe, Co, Ni keine Niederschläge; mit Cd und Pb Niederschläge; $HgCl_2$ zersetzt unter Bildung von Sulfochlorid, bei Ueberschuss der Säure von HgS (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 3. 1).

Diamidsulfophosphorsäure.

Sulfophosphordiaminsäure. Thiophosphordiaminsäure.

$PS(NH_2)_2(OH)$.

Entsteht bei Einwirkung von NH_3 auf $PSCl_3$ und Lösen der weissen Masse in H_2O (Gladstone und Holmes l. c.); durch Einwirkung von NH_3 auf $PSFl_3$ und Behandeln des zuerst entstehenden $PS(NH_2)_2Fl$ mit H_2O (Thorpe und Rodger, Ch. N. 59. 236). Die freie Säure, in wässerigen Lsgn. aus ihren Salzen abgeschieden, zersetzt sich beim Konzentriren über H_2SO_4 unter Freiwerden von S (Glad-

stone und Holmes); die wässerige Lsg. zeigt weder die Reaktionen des H_2S, noch die der H_3PO_4. Aus $SnCl_2$ fällt ein weisser, aus Ca-, Ba-, Mg-Salzen kein, aus Zn-, Cd-Salzen ein weisser, flockiger, aus $PbCl_2$ ein weisser, in verd. HNO_3 lösl., beim Erhitzen mit H_2O sich schwarz färbender, aus Cu-Salzen ein gelblichweisser, aus $HgCl_2$ ein weisser, bald in Chlorosulfid übergehender, aus Al- und Fe_2O_3-Salzen kein, aus Co-Salzen ein bläulichweisser, aus Ni-Salzen ein grünlichweisser Niederschlag; die Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von NH_3 und $(NH_4)_2S$ (Gladstone und Holmes l. c.).

Sulfophosphorsäuretriamid.

Sulfotriphosphamid.

$PS(NH_2)_3$.

Entsteht beim Leiten von NH_3 über $PSCl_3$ neben NH_4Cl; die sich bildende Masse ist gelegentlich zu zerkleinern, zu erhitzen und von neuem mit NH_3 zu behandeln, bis 60% des $PSCl_3$ an NH_3 aufgenommen sind (Chevrier, C. r. **66**. 748; Schiff, A. **101**. 303). Wird aus dem Reaktionsprodukt durch rasches Auswaschen mit H_2O als gelbweisse (Chevrier), weisse (Schiff), amorphe Masse erhalten; SG. 1,7 bei 13°; wird über 200° unter Entwickelung von $H(NH_4)S$ zersetzt; enthält auf 240° erh. noch 20% S (Chevrier); bei Luftabschluss erh. soll $P(NH)N$ zurückbleiben (Schiff); fast unlösl. in Alk., Ae., CS_2; wird durch H_2O, besonders in der Wärme, unter Bildung von H_2S und $PS(ONH_4)_3$ zersetzt; HNO_3 oxydirt heftig zu H_3PO_4 und H_2SO_4, KOH entwickelt NH_3 (Chevrier; Schiff).

von Sommaruga.

Arsen.

As; AG. 74,90; MG. in mässig hoher T. entsprechend As_4, in Weissglut bedeutend kleiner, aber den Werth von As_2 nicht erreichend. W. 3 und 5.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelarsen war schon den Alten bekannt; Aristoteles nannte es Sandarach; bei Dioscorides findet sich der Name Arsenik wohl für Auripigment, während unter Sandarach Realgar zu verstehen ist. Albertus Magnus gab im 13. Jahrh. die erste bestimmte Vorschrift zur Darstellung von regulinischem As durch Schmelzung; möglicher Weise hat auch Geber im 8. Jahrh. das Metall gekannt; die Darstellung durch Sublimation rührt von J. F. Henckel 1725 her (vergl. Kopp, Geschichte, Bd. 4. 92).

Vorkommen. In der Natur als Element wie in Verbindungen sehr verbreitet als: Gediegen Arsenik, oft Sb enthaltend, theils deutlich kryst., theils in traubigen, knolligen Massen; Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, auch Fliegenstein, Cobaltum genannt; Arsenikblüthe As_4O_6; Realgar As_2S_2; Auripigment As_2S_3; Speiskobalt $CoAs_2$; Glanzkobalt $CoSAs$; Kupfernickel Ni_2As_2; Arsenikkies $FeSAs$; Arsenikeisen $FeAs_2$ und Fe_2As_3; Pharmakolith $HCaAsO_4 + 2{,}5H_2O$; Klinoklas $Cu_3As_2O_8 + 3Cu(OH)_2$; Skorodit $Fe_2As_2O_8 + 4H_2O$; Pharmakosiderit $4Fe_2O_3 . 3As_2O_5 + 15H_2O$; Kobaltblüthe $Co_3As_2O_8 + 8H_2O$; in den Fahlerzen und verwandten Mineralien sind Sulfarsenite neben Sulfantimoniten von Zn, Pb, Cu, Ag, Hg, Fe enthalten. In kleinen Mengen ist As in Pyriten enthalten und geht aus diesen in die daraus dargestellten Produkte, wie S, H_2SO_4, ferner in HCl, P, H_3PO_4, Sb-Präparate u. s. w. über. Spuren in dem im Meteoreisen von Pallas (Sibirien) und Atakama gefundenen Olivin, nicht im Olivin von terrestrischem Ursprunge (Rumler, P. A. 49. 591); in Meteoreisen selbst (Walchner, A. 61. 209); in Spuren ebenso verbreitet wie Fe, darum nahezu in allen Eisenerzen; ferner in Fe-haltigen Wässern, den aus ihnen sich absetzenden Sintern, in vielen Thonen, Mergeln, Schiefern (Walchner); in vielen Mineralwässern als $Fe_2As_2O_8$ (Will; Lassaigne, Journ. chim. méd. [3] 5. 489; Fresenius, Mineralwässer des Herzogth. Nassau), in einigen sogar reichlich, wie in den Wässern von Levico und Roncegno in Südtirol, der Guber-Quelle in Bosnien; in der Asche von Stein-

kohlen, im Roggenstroh, nicht den Körnern; in den Blättern von Brassica oleracea, in der Wurzel von Brassica rapa, in Kartoffeln (Stein, J. pr. **51.** 302); die As-Funde von Orfila und Couerbe (Journ. chim. méd. **15.** 462, 632) in den Knochen und Muskeln des gesunden Menschen, Pferdes, Ochsen, Hammels sind als irrthümlich erkannt und später von Orfila (A. ch. **77.** 159) selbst widerrufen worden.

Darstellung. Aus natürlichem As durch Sublimation behufs Trennung von Gangart und anderen Substanzen. Durch Erhitzen von FeSAs, am besten mit etwas Kohlenpulver gemengt, in thönernen Röhren, die reihenweise in sogen. Galeerenöfen liegen, zur starken Rothglut, wobei Zerlegung in FeS und sublimirendes As erfolgt, das in thönernen Vorlagen sich verdichtet. Durch Reduktion von As_4O_6, die bei Röstprozessen als Nebenprodukt vieler metallurgischer Operationen gewonnen wird; aus mit Kohle oder schwarzem Flusse gemengter As_4O_6 sublimirt noch vor beginnender Reduktion viel As_4O_6 unverändert ab, daher das Verfahren wenig geeignet ist (Bette, A. **33.** 355). Das käufliche As enthält oft beträchtliche Mengen anderer Körper, besonders von As_4S_6, das bei wiederholter Sublimation, am besten unter Zusatz von Kohlenpulver, als schwerer kondensirbar an den kälteren Theilen des Apparates sich absetzt, während das leichter kondensirbare As sich schon an den heisseren Stellen absetzt; wenn nicht völliger Luftabschluss stattfindet, ist es meist mit Kryst. von As_4O_6 verunreinigt. Die oberflächlich dem As anhaftende O-haltige Schicht kann durch Erwärmen mit etwas J entfernt werden, wobei AsJ_3 und AsOJ sublimiren, reines As zurückbleibt (Ludwig, A. P. [2] **97.** 23); auch durch Kochen mit mässig konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, Abspülen mit H_2O, Alk. und Ae. (Böttger, J. pr. [2] **2.** 134). Durch Sublimation von As im H-Strome können nur kleine Mengen auf einmal gereinigt werden, da durch das sublimirende Metall die Glasröhren sehr leicht verstopft werden. Durch Erhitzen von $Ca_3As_2O_6$ im H-Strome wird sofort reines As erhalten.

Eigenschaften. a) Kryst. As. Zinnweiss ins Stahlgraue, Metallglanz; kryst. beim Sublimiren; bei langsamer Kondensation bilden sich oft sehr schöne rhombische Kryst., die mit den natürlich vorkommenden identisch, mit denen des Sb und Te isomorph sind (Breithaupt, P. A. **7.** 527; Mitscherlich, A. ch. [2] 19); in der Natur finden sich auch Zwillinge in der Form äusserst dünner, kurzer Nadeln, so in Joachimsthal in Böhmen (Zepharovich, A. W. 2. Abth. **71.** 272); die natürlichen, im ganzen selten vorkommenden Kryst. wurden früher als reguläre Octaëder (Elsner, J. pr. **22.** 344) angesehen, sind aber Rhomboëder. SG. 5,395 bei 12° (Ludwig l. c.), 5,672 (Herapath), 5,6281 (Karsten), 5,709 bei 19° (Dunnington und Adger, Ch. N. **26.** 97), 5,726 bis 5,728 (Bettendorf, A. **144.** 114), 5,76 (Lavoisier), 5,959 (Guibourt, Journ. chim. méd. **2.** 55); nicht hart, spröde, lässt sich leicht pulvern; in dunkler Rothglut flüchtig, ohne vorher zu schmelzen; unter höherem als atmosphärischem Druck schmelzbar (Landolt, Jahrb. Min. **1859.** 733); durch Einschliessen in eine starke Glasröhre und Erhitzen zur Rothglut schmilzt es unter dem Drucke des eigenen Dampfes und erstarrt

krystallin., stahlblau mit prächtigem Stahlglanz (Dunnington und Adger, Ch. N. 26. 97); S. über dem des ZnJ_2 (446°) und unter dem des AgCl (457°) (Conechy, Ch. N. 41. 189); in einer evakuirten Röhre flüchtig, ohne zu schmelzen (Hittorf, P. A. **126**. 193). Spez. Wärme 0,0830 (Bettendorf und Wüllner, P. A. **131**. 293), 0,0814 (Regnault). Linearer Ausdehnungskoëffizient 0,00000559 bei 40°; mittlerer Zuwachs der Ausdehnungskoëffizienten in Hundertmillionstel 4,32; Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 1000° 0,000602 (Fizeau, C. r. **68**. 1125). As-Dampf ist citronengelb (Le Roux, C. r. **51**. 71); riecht knoblauchartig; D. desselben 10,6 bei 564° (Mitscherlich), 10,2 bei 860° (Deville und Troost, C. r. **56**. 891), berechnet für As_4 10,38; in Weissglut ist D. bedeutend niedriger, doch geht die Dissociation nicht vollständig bis As_2 (Mensching und V. Meyer, B. **20**. 1833). Brechungsvermögen 0,2696 (Haagen, P. A. **131**. 117), 0,2050 (Gladstone, Lond. R. S. Proc. **16**. 439; **18**. 49). Refraktionsäquivalent 20,22 resp. 15,4. Ueber das Spectrum des As-Dampfes vergl. Thalén (A. ch. [4] **18**. 244) und Ciamician, der ein Spectrum erster und zweiter Ordnung nachgewiesen hat (A. W. **1878**. 2. Abth. 867). As ist nach Geuther (A. **240**. 208) an der Luft leicht oxydabel, verliert dabei seinen Glanz, wird sammetschwarz, llösl. in verd. HNO_3. Sein Mol. soll As_6 sein.

b) Amorphes As. Entsteht neben kryst. bei der Kondensation von mit einem indifferenten Gase gemischtem As-Dampf. Berzelius (A. **49**. 247) nahm zwei Arten von amorphem As an: graues α-As, das sich an den nicht stark erh. Stellen des Apparates verdichtet, an der Luft schon bei 40° oxydabel ist, und beinahe weisses, stark glänzendes, an den heisseren Stellen sich kondensirendes β-As, welches Erhitzen auf 70 bis 80° ohne Veränderung verträgt. Nach Bettendorf (A. **144**. 110) scheidet sich aus im H-Strome vergastem As bald hinter der Stelle, wo sich kryst. As kondensirt, schwarzes amorphes As vom SG. 4,710 bis 4,716 bei 14° ab, während amorphes As an den entfernteren Theilen des Apparates sich gelb absetzt und schnell dunkler gelb, schliesslich grau wird. Es besteht aus perlschnurartig an einander gereihten mikroskopischen Kügelchen vom SG. 4,710 bei 14° und geht durch Erwärmen auf 358° bis 360° unter starker Wärmeentwickelung in kryst. As über (Bettendorf; Hittorf l. c.). Nach Engel (C. r. **96**. 497) liegt hier nur eine Modifikation vor, jedoch in verschiedenen Kohäsionsverhältnissen; das schwarze As, das durch langsamere Abkühlung an den heisseren Stellen entsteht, ist dichter als das durch rasche Abkühlung erhaltene graue As. Durch Reduktion von As auf nassem Wege mit H_3PO_2, $SnCl_2$, Cu entsteht nur ein amorphes As von sammetbrauner oder schwarzer Farbe. Geuther (l. c.) nimmt ausser dem kryst. As noch drei amorphe Modifikationen an: 1. schwarzes amorphes As, bei der Sublimation an den 210 bis 220° warmen Theilen des Rohres sich absetzend, SG. 4,713 bei 14°, selbst an feuchter Luft nicht oxydabel, von HNO_3 viel weniger angreifbar als kryst., bei 360° unter Wärmeentwickelung und Zunahme des SG. auf 5,73 in kryst. übergehend; Mol. entsprechend As_5; 2. gelbes amorphes As, zuerst von Bettendorf (l. c.) beobachtet, beim Sublimiren in einem raschen H-Strome entstehend und an den von der Glühstelle entferntesten Theilen sich absetzend, geht mit der Zeit in

schwarzes amorphes As über; 3. braunschwarzes As, durch Reduktion von $AsCl_3$ in wässeriger Lsg. beim Kochen mit PCl_3 erhalten. SG. 3,7; Mol. As_4. Das niedrige SG. dieser Modifikation wurde von Engel (Bl. **50**. 194) angezweifelt; das Verhältniss der SG. von kryst. und amorphem As ist 5,73 : 4,7 = 1,245 und gleich dem von kryst. und amorphem P 2,285 : 1,836 = 1,244.

Gepulvertes As, das feucht in einem Papierbeutel aufbewahrt wurde, erh. sich von selbst; dabei trat Schwärzung des Papiers und Sublimation von As_4O_6 ein (Hirschsohn, Pharm Zeitschr. f. Russland; **31**; 612). In O verbrennt As mit glänzend weissem Lichte und unter Entwickelung von Knoblauchgeruch; von Oxydationsmitteln, wie konz. HNO_3, Königswasser, Nitraten in Schmelz-T. wird As vollständig in H_3AsO_4 übergeführt, verd. HNO_3 oxydirt es nur zu H_3AsO_3, Cl führt es unter Verbrennung leicht in $AsCl_3$ über; HCl bei Luftabschluss ist ohne Wirkung, bei Luftzutritt entsteht zuerst As_4O_6, daraus sodann $AsCl_3$; ein Gemenge von As und $KClO_3$ explodirt durch Schlag; verd. H_2SO_4 ohne Wirkung, konz. wird unter Bildung von As_4O_6 zu SO_2 reduzirt; NH_3 ohne Wirkung; JCN reagirt auf äusserst fein gepulvertes As nach: $2As + 3JCN = As(CN)_3 + AsJ_3$, die durch CS_2 zu trennen sind (Guenez, C. r. **114**; 1186); schmelzende Alkalien geben unter Entwickelung von H Arsenite.

As ist höchst giftig. Nach Scolosubeff (Bl. [2] **24**. 124) soll es sich hauptsächlich in der Gehirnsubstanz lokalisiren; Caillol de Poncy und Livon (C. r. **88**. 1212) gründeten darauf die Hypothese, dass As den P im Gehirne substituire und glaubten, bei As-Verabreichung grössere P-Ausscheidung im Harne nachweisen zu können. Nach Ludwig (Wien. Anz. **1879**. 181) findet diese Lokalisirung nicht statt; in je 100 Thln. der Organe eines Selbstmörders wurden gefunden: in den Nieren 0,00515 As, Leber 0,00338, Muskel 0,00012, Gehirn 0,00004.

Ueber Arsenide siehe bei AsH_3; Nachweis des As bei AsH_3, H_3AsO_3 und H_3AsO_4.

Anwendung. Als Zusatz zu Pb bei der Bereitung der Schrote.

Arsen und Wasserstoff.

Die beiden Elemente vereinigen sich zu As_2H_2, dem keine N- und P-Verbindung entspricht, und zu AsH_3, dem Analogon von NH_3 und PH_3; ein As_2H oder As_4H_2, der dem festen P_4H_2 entsprechen würde (Wiederhold, P. A. **118**. 615), ist nur As in feinster Vertheilung (Engel, C. r. **77**. 1545); der dem N_2H_4 entsprechende As_2H_4 ist in Form eines CH_3-Derivates, des Kakodyls $As_2(CH_3)_4$ bekannt.

Fester Arsenwasserstoff.

As_2H_2; MG. 151,80; 100 Thle. enthalten 98,68 As, 1,32 H.

Bildung. Bei der Elektrolyse von H_2O mit einer — Elektrode von As entsteht angeblich As_2H_2 (Davy), bei Anwendung eines schwachen

Stromes dagegen nicht (Magnus; Soubeiran, Journ. Pharm. 16. 335); bei der Zersetzung von AsK_3 oder $AsNa_3$ mit H_2O (Davy; Gay-Lussac und Thénard; Janovsky, B. 6. 220), nicht anderer Arsenide, die beim Lösen in Säuren fast nur aus As bestehende Rückstände liefern (Engel, Janovsky); angeblich bei der Darstellung von AsH_3 bei Gegenwart von HNO_3 im Apparate von Marsh oder beim Durchleiten von AsH_3 durch eine Lsg. von $AgNO_3$ (Blondlot, A. ch. [3] 68. 186); der durch Einwirkung von feuchter Luft, verd. HNO_3, NO aus AsH_3 nach Wiederhold (l. c.) entstehende Körper ist As (Engel l. c.). Sammetartiges, braunes Pulver, gibt beim Erhitzen H, an der Luft erh. verbrennlich (Davy); bei 100° im H-Strome getrocknet gibt es in höherer T. As-freien H (Magnus).

Gasförmiger Arsenwasserstoff.

AsH_3; MG. 77,90; 100 Thle. enthalten 96,15 As, 3,85 H.

Geschichtliches. Von Scheele 1755 bei der Einwirkung von H_3AsO_4 auf Zn, von Proust 1799 aus As_4O_6 mit Zn und H_2SO_4, auch aus Arseniden durch H_2SO_4 dargestellt.

Bildung und Darstellung. Bei der Einwirkung von H_2O auf AsK_3 oder $AsNa_3$, von verd. HCl oder H_2SO_4 auf die Arsenide von Sn, Zn, Fe; nach Soubeiran (A. ch. [2] 23. 307; 43. 207) stellt man hiezu durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen granulirtem Zn und zerstossenem As in einer thönernen Retorte oder bedecktem Tiegel Zn_3As_2 dar, wobei durch die bei der Vereinigung der beiden Elemente sich entwickelnde Wärme die Masse ins Schmelzen kommt, und zersetzt die Verbindung mit verd. H_2SO_4 nach: $Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + 2AsH_3$; durch Reduktion von As_4O_6 mit aus Mg und verd. HCl (Draper, D. 204. 320), aus Zn und HCl oder H_2SO_4 entwickeltem H; mit Sn statt Zn erhält man nur wenig, mit Fe keinen AsH_3 (Buchner, Repert. 59. 234; Dupasquier, C. r. 14. 511); wässerige Lsg. von As_4O_6 und Zn allein geben keinen AsH_3 (Gmelin, Lehrb. 5. Aufl. 2. 678); bei der Einwirkung von H_3AsO_4-Lsg. auf Sn, Zn, Fe bei An- oder Abwesenheit von HCl oder H_2SO_4 (Scheele, Opusc. 2. 28); bei Abwesenheit einer anderen Säure entsteht nicht H, wie Fischer (P. A. 9. 261) angab, sondern AsH_3 (Gmelin); aus Natriumamalgam und H_2O entwickelter H gibt mit metallischem As, As_4O_6, Arseniaten, Arsensulfiden, As-haltigen Farben auch bei Gegenwart aller möglichen Substanzen, wie Milch, Thee, Kaffee, Bier und wenn selbst nur sehr wenig As vorhanden ist, AsH_3 (Davy, Ph. C. 17. 275); ebenso der aus Al und KOH entwickelte H (Johnson, Ch. N. 38. 39). Bildet sich auch aus As-haltigen Farben auf Tapeten durch das Wachsen von Schimmelpilzen und die dabei eintretenden Reduktionsvorgänge (Fleck, D. 207. 146), ebenso beim Stehen von As_4O_6-haltigem, befeuchtetem Pferdefutter, Hafer, Mais, Erbsen (Bischof, Rep. anal. Chem. 3. 310). Bei der Elektrolyse von As_4O_6-haltigen Lsgn. entsteht AsH_3, der durch seine Dissociation und Abscheidung von As nachweisbar ist, wenn selbst nur 0,01 mg vorhanden ist (Bloxam; Wolff, Ph. C. 27. 609). Aller so entwickelter

AsH_3 enthält freien H; das reinste, nur sehr wenig H enthaltende Gas erhält man durch Erhitzen von Na in unreinem, H-haltigem AsH_3, wobei Bildung von $AsNa_3$ erfolgt, und Zersetzen desselben mit H_2O, besser mit sehr verd. Säuren (Janovsky, B. 6. 219); konz. Säuren sind zu vermeiden, da sie Abscheidung von As veranlassen (Soubeiran; Janovsky).

Eigenschaften. Farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruche, verschieden von dem des verdampfenden As; brennbar; bei — 40° eine wasserhelle Flüss., in höherer T. sofort wieder vergasend (Stromeyer, Comment. Soc. Gott. 16. 141); bei — 118,9° fester, weisser Körper (Olszewsky, M. 5. 127). D. des Gases 2,695 (Dumas, A. ch. 33. 355), berechnet 2,7039. Die Bildungswärme ist — 11,7 Cal. (Ogier, C. r. 87. 210). Aeusserst giftig; tödtet kleine Thiere sofort; auch mit viel Luft gemengt von ekelerregendem Geruche, ruft es Ueblichkeiten, Erbrechen, Schwindel, Beklemmung hervor; durch Einathmen des Gases verloren Gehlen und Bullacke trotz ärztlicher Hülfe nach 9, resp. 12 Tagen ihr Leben. Wlösl. in H_2O, fast unlösl. in wässerigen Alkalien, Alk., Ae., reichlich lösl. in Terpentinöl, etwas lösl. in fetten Oelen (Soubeiran).

Zerfällt durch Erhitzen in sich abscheidendes As und das anderthalbfache Vol. H (Soubeiran; Vogel, J. pr. 6. 347); wird durch den Induktionsfunken in gleicher Weise zersetzt und ist auf diesem Wege noch 0,01 mg As nachweisbar, wenn die Stromrichtung der Funkenbahn dieselbe, wie die des Gasstromes ist, und wenn die — Elektrode gekühlt wird (v. Klobukow, Ch. C. 1890. I. 976; C. H. Wolff, Ph. C. 32. 493). In Berührung mit Luft oder O durch brennende Körper oder den Funken entzündbar; mit überschüssigem O gemengt durch den Funken verpuffbar unter Bildung einer glänzendweissen Flamme, H_2O und As_4O_6 gebend (Dumas; Soubeiran); zerfällt bei ungenügendem O unter Bildung von H_2O und metallischem As. Beim Abkühlen der Flamme des AsH_3 durch einen hineingehaltenen Porzellanscherben setzt sich auf demselben As ab; über lufthaltigem H_2O, oder mit Luft gemengt scheidet sich nach längerer Zeit As ab (Stromeyer; Soubeiran). Cl zersetzt AsH_3 unter Feuererscheinung, Bildung von HCl und As, wenn Cl nicht im Ueberschuss, unter Bildung von HCl und $AsCl_3$, wenn es im Ueberschuss, von HCl, H_3AsO_3 und H_3AsO_4, wenn Cl im Ueberschusse und H_2O zugegen ist (Stromeyer; Berzelius; Soubeiran). HCl wirkt nicht (Parsons, Ch. N. 35. 235), gibt nach längerer Zeit $AsCl_3$ (Napoli, J. pr. 64. 93). Mit Cl_2O unter Bildung einer bläulichen Flamme zu HCl und H_3AsO_4 verbrennend, wenn nicht im Ueberschuss, entsteht auch Cl (Balard). $HClO_3$ zersetzt weder in neutraler, noch saurer Lsg. (Parsons). Br in wässeriger Lsg. gibt HBr und H_3AsO_3 (Simon). HBr wirkt nicht (Parsons). J zersetzt das Gas in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in HJ und AsJ_3 (Soubeiran; Brunn, B. 21. 2546); beim Leiten durch alkoholische J-Lsg. wird unter Entfärbung derselben As nur theilweise zurückgehalten, bei längerem Durchleiten entsteht ein schwarzer Niederschlag (Simon); HJ ist ohne Wirkung (Parsons). S gibt beim Erhitzen H_2S und As, weiterhin As_2S_3 (Gay-Lussac und Thénard; Soubeiran). H_2S wirkt bei Luftabschluss in T. unter 230° nicht ein; bei 230° und darüber bildet sich in Folge des

Zerfalls von AsH_3 in seine Bestandtheile As_2S_3 und H; bei Luftzutritt wirkt H_2S erst dann ein, wenn durch Oxydation aus AsH_3 As abgeschieden ist (Brunn, B. 22. 3202). SO_3 zersetzt ihn unter Bildung von SO_2 und As, weiterhin bilden sich As_4O_6 oder As_2O_5 (Aimé, Journ. Pharm. 21. 87). Konz. H_2SO_4 fällt braune Flocken von As, die sich in mässiger Wärme lösen; mit 1 Thl. H_2O verd. wirkt sie nur langsam, mit 3 Thln. H_2O verd. gar nicht ein (Soubeiran). N_2O_4 und HNO_3 zersetzen momentan unter Bildung von H_2O und dann sich ebenfalls oxydirendem As; rauchende HNO_3 bewirkt Explosion und Entzündung des Gases (Stromeyer). P bis zum Verdampfen im Gase erh. gibt PAs und nicht entzündlichen PH_3. H_3PO_2 verändert es nicht (Parsons). $AsCl_3$ zersetzt ihn vollständig nach: $2AsH_3 + 2AsCl_3 = 4As + 6HCl$; in H_2SO_4 gelöste As_4O_6 nahezu vollständig nach: $3(AsO_2)SO_4 + H_2SO_4 + 6AsH_3 = 3As_4 + 4H_2SO_4 + 6H_2O$; As_4O_6 in reinem H_2O gelöst, wirkt nicht (Cavazzi, Rend. R. Ac. Sc. 1886/87. 85). Metalle, wie Sn, K (Gay-Lussac und Thénard), Zn (Dumas) entziehen beim Erhitzen das As, das anderthalbfache Vol. H übrig lassend. KOH und NaOH zersetzen ihn schnell unter Bildung von Arseniten, die bei stärkerem Erhitzen in Arseniate und Arsenide zerfallen (Soubeiran); mit BaO entsteht $Ba_3As_2O_6$ und Ba_3As_2; CaO wirkt als solcher nicht ein (Soubeiran). Beim Leiten des Gases durch Lsgn. von Metallsalzen werden zum Theil Arsenide gefällt; bei Sn sehr langsam ein gelbbrauner Niederschlag; desgleichen ist bei Zn, Cu, Mn die Einwirkung nur eine sehr allmähliche (Soubeiran); mit $HgCl_2$ entsteht ein As, Hg und Cl enthaltender braungelber Niederschlag (Rose, P. A. 51. 423); aus den Salzen des Ag, Au, Pt, Rh werden die Metalle gefällt, H_3AsO_3 geht in Lsg. Bei $AgNO_3$ soll die Reaktion vor sich gehen nach: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag$ (Lassaigne, Journ. Chim. Méd. 16. 685); dies kann aber nicht richtig sein, da schon HNO_3 von 0,4 % Gehalt fein vertheiltes Ag angreift (Marchlewski, B. 24. 2269). Auf die Lsgn. der Salze der Alkalien, Erden, des Fe_2O_3, Pb und die Lsg. von Brechweinstein ist AsH_3 ohne Wirkung (Soubeiran, Simon).

Die Arsenide oder Arsenmetalle besitzen der Natur des As entsprechend nicht den Charakter von Salzen, wie Sulfide und Selenide, sondern ausgesprochen den von Metalllegirungen; ihre Zusammensetzung ist zumeist nicht durch einfache Formeln ausdrückbar; nach Rammelsberg (P. A. 128. 441) zeigt die Mehrzahl der künstlich dargestellten Arsenide eine der Formeln: R_5As_4, R_3As_2, R_2As, R_5As_2, in denen R = Cu, Fe, Co, Ni sein kann. Viele Arsenide finden sich in der Natur (vergl. Vorkommen des As); sie sind darstellbar durch Zusammenschmelzen von As mit Metallen, wobei mitunter Feuererscheinung eintritt; durch Erhitzen von As_4O_6 mit Kohle und Metallen; einige durch Fällung der Lsgn. der Schwermetalle mit AsH_3; andere, wie Cu_5As_2, bei der Einwirkung von Cu auf salzsaure Lsg. von As_4O_6. Ueber künstliche Darstellung von Arseniden von Si und Zn, Cu, Co und Ni vergl. Winkler (J. pr. 91. 193); von natürlich vorkommenden, wie Misspickel, Rothgültigerz Sénarmont (A. 80. 221); von als sogenannte Speisen bezeichneten Hüttenprodukten Rammelsberg (l. c.). Die Arsenide von K, Na, Be, Al u. a. m. zerlegen H_2O unter Bildung von As_2H_2 und AsH_3, die übrigen werden von H_2O nur sehr langsam

oxydirt; durch HNO_3 und andere Oxydationsmittel werden Lsgn. von Arseniten und Arseniaten erhalten; durch Schmelzen mit KNO_3 und Na_2CO_3 bilden sich in H_2O lösl. Alkaliarseniat und Oxyde, eventuell Karbonate, der Schwermetalle; durch Schmelzen mit S und Alkalikarbonaten entstehen in H_2O lösl. Sulfarsenite neben Sulfiden.

Nachweis. Da AsH_3 sich aus allen As-Verbindungen mit Ausnahme von As_2S_2 und As_2S_3 durch nascirenden H bildet (vergl. Bildung), und das Verhalten desselben äusserst charakteristisch ist, so gelingt es, selbst minimale Mengen von As mit Sicherheit zu erkennen. Das von Marsh (N. Ed. Phil. Journ. **1836**. 229; Phil. Mag. **15**. 282 und **18**. 441) angegebene Verfahren des As-Nachweises erfordert die Abwesenheit von organischen Substanzen, die durch Verpuffen der zur Trockne gebrachten Masse mit KNO_3 und Entfernen der HNO_3 durch Abdampfen mit H_2SO_4, durch Einwirkung von konz. HNO_3 und H_2SO_4, durch Einleiten von Cl-Gas oder durch Digestion mit $KClO_3$ und HCl zerstört werden können. Ueber Oxydation der letzten Spuren organischer Substanz durch Lösen von As_2S_3, wie es nach einer der vorstehenden Methoden mit H_2S aus den betreffenden Lsgn. gefällt wird, mit HNO_3, Neutralisiren des Ueberschusses der letzteren mit Na_2CO_3 und Schmelzen der As-haltigen Masse mit dem gebildeten $NaNO_3$ vergl. Wöhler (A. **69**. 367). Die schliesslich durch Abdampfen mit H_2SO_4 von HNO_3 befreiten Lsgn., welche H_3AsO_4 enthalten, werden in einen H-Entwickelungsapparat gebracht, in welchem H die H_3AsO_4 zu AsH_3 reduzirt. Das mit viel überschüssigem H gemischte AsH_3 wird geprüft auf: seine Zersetzung durch Erhitzen, Bildung der sogen. Arsenspiegel, die grau, metallisch-glänzend, lösl. in NaOCl (Unterschiede von Sb) sind, Bildung von Arsenflecken durch Hineinhalten von Porzellanscherben in die mit fahler Flamme brennende H-Flamme, durch Zersetzung des AsH_3 beim Einleiten in eine Lsg. von $AgNO_3$, wobei As_4O_6 gebildet und durch ihre Reaktionen nachgewiesen werden kann. Ueber das von F. Schneider (P. A. **85**. 433) etwa gleichzeitig mit Fyfe (J. pr. **55**. 103) angegebene Verfahren, As als $AsCl_3$ durch Dest. mit NaCl und mässig verd. H_2SO_4 von den organischen Substanzen zu trennen, vergl. die Handbücher der analytischen Chemie.

Arsoniumverbindungen.

Es sind nur mit organischen Radikalen substituirte AsH_3-Verbindungen bekannt, so die Methylverbindungen $As(CH_3)_4.OH$, $As(CH_3)_4Br$, $As(CH_3)_4J$ (Cahours und Riche, C. r. **36**. 1001; **39**. 541; Cahours, C. r. **49**. 87); die Aethylverbindungen $As(C_2H_5)_4.OH$, $As(C_2H_5)_4Cl$, $As(C_2H_5)_4Br$, $As(C_2H_5)_4J$, $As(C_2H_5)_4HSO_4$ (Landolt, A. **89**. 301; **92**. 365); die Propylverbindung $As(C_3H_7)_4J$ (Cahours, C. r. **76**. 748).

Arsen und Sauerstoff.

Mit Sicherheit bekannt sind As_4O_6 Arsentrioxyd und As_2O_5 Arsenpentoxyd; von ersterem keine Hydrate, wohl aber Salze, die sich von

$As(OH)_3$, $As_2O(OH)_4$, $AsO(OH)$ ableiten; von As_2O_5 die den Phosphorsäuren entsprechenden $AsO(OH)_3$, $As_2O_3(OH)_4$ und $AsO_2(OH)$; das Arsensuboxyd As_2O ist ziemlich fraglich.

Arsensuboxyd.

As_2O (?).

An feuchter Luft überzieht sich As mit einer schwarzen Rinde (Berzelius, A. ch. 5. 179; **11**. 225; Buchner, Repert. **21**. 28; Thomson, Ann. Phil. **18**. 130); an trockener Luft haltbar, läuft frisch dargestelltes As an feuchter Luft mit Bronzefarbe an und überzieht sich mit einer schwarzen Schicht, rascher bei 30 bis 40° (Bonsdorff). Braunschwarzes Pulver; flüchtiger als As, schwerer flüchtig als As_4O_6; dampfförmig von knoblauchartigem Geruch; zerfällt beim Erhitzen bei Luftabschluss in As_4O_6 und As (Berzelius; Mitchell, Sill. **19**. 122); heisse HCl löst daraus As_4O_6 unter Hinterlassung von As (Berzelius).

Proust hielt es schon für ein Gemenge von As und As_4O_6; Geuther (A. **240**. 208) ebenso.

Arsentrioxyd.

Arsenoxyd. Arsenige Säure. Weisser Arsenik. Arsenikblumen. Hüttenrauch. Giftmehl.

As_4O_6; MG. 395,36; 100 Thle. enthalten 75,78 As, 24,22 O.

Geschichtliches. Der weisse Arsenik war Geber im 8. Jahrh. schon bekannt, und wurde durch Verbrennen von As_2S_3 bereitet. Avicenna im 11. Jahrh. kannte auch schon seine Giftigkeit; der Name Hüttenrauch findet sich bei Basilius Valentinus; Verbindungen mit Alkalien beschrieb zuerst Macquer 1746 und 1748 (Kopp, Gesch. Bd. 4. 90 ff.).

Vorkommen. In der Natur selten als Arsenikblüthe und Claudetit As_4O_6; in Wässern.

Bildung und Darstellung. Durch Verbrennen von bis zum Verdampfen erh. As an der Luft unter Bildung einer blassblauen Flamme und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches; derselbe soll von der Bildung von Suboxyd herrühren; der Dampf des reinen As_4O_6 zeigt ihn nicht (Mitchell, Sill. **19**. 122). Durch Oxydation von mit H_2O bedecktem As bei Luftzutritt und gewöhnlicher T. (Orfila, J. Chim. med. 6. 6); gepulvertes As erh. sich mit H_2O befeuchtet (Boullay, J. Pharm. **13**. 433; Schwabe, Br. Arch. **11**. 262); As-Dampf mit H_2O-Dampf durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt diesen fast nicht (Regnault, A. ch. **62**. 364); Kochen von As mit H_2O soll As_2H_2 geben (Orfila). Durch Erhitzen von As mit KOH

unter Rothglut entstehen K_3AsO_3 und AsK_3 (Soubeiran, J. Pharm. **16**. 335). Durch Erhitzen von As mit H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2, mit verd. HNO_3 unter Bildung von NO; von kochender konz. HCl wird As nicht angegriffen (Rose; Gmelin); $AsCl_3$ zersetzt sich mit H_2O in As_4O_6 und HCl.

Die Darstellung des As_4O_6 erfolgt fast nur fabrikmässig durch Rösten von Arsenkies oder anderen As-haltigen Erzen; häufig nur als Nebenprodukt; über Kondensationsvorrichtungen für den äusserst giftigen Hüttenrauch, die sogen. Giftthürme, Giftfänge u. s. w. muss auf spezielle technologische und metallurgische Werke verwiesen werden. Das so kondensirte As_4O_6 wird entweder als mehr oder weniger rein weisses Pulver, kryst. As_4O_6, gewonnen und direkt in den Handel gebracht, oder aus den unreineren Sorten durch neuerliche Sublimation, zweckmässig mit etwas K_2CO_3 zur Zurückhaltung von mitsublimirtem As_2S_3, rein gewonnen; dabei wird durch langsames Abkühlen der Dämpfe mehr glasiges As_4O_6, durch rasches Abkühlen mehr pulveriges erhalten; im Handel ist das glasige, amorphe As_4O_6 gesuchter.

Eigenschaften. As_4O_6 ist in zwei kryst. Modifikationen und amorph bekannt:

a) Reguläres As_4O_6 ist die natürliche Arsenikblüthe, mit Senarmontit Sb_2O_3 isomorph; bildet sich bei der Sublimation durch rasche Abkühlung des Dampfes, so dass sofort festes As_4O_6 entsteht, ohne vorher in den halbgeschmolzenen Zustand überzugehen; beim Erkalten einer in der Wärme ges. Lsg. in H_2O oder wässerigem NH_3 (Wöhler, A. **101**. 365); durch lange fortgesetztes Erhitzen von weissem Arsenik mit H_2O auf 100° (Deville); beim Aufbewahren von glasigem As_4O_6 unter Trübwerden (sogen. porzellanartiges As_4O_6, undurchsichtiges Arsenikglas). Die Umwandlung von glasigem, amorphem As_4O_6 in krystallin. erfolgt nur unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft; durch Trocknen desselben mit konz. H_2SO_4 oder $CaCl_2$ lässt sich die Umwandlung nicht vollständig verhindern, wohl aber durch Einschliessen von As_4O_6 in Glasröhren (Winkler, J. pr. **31**. 247). Durch Sublimation und Krystallisation erhalten, lebhaft glänzende, reguläre Octaëder und Tetraëder; SG. 3,529 (Taylor, Phil. Mag. **9**. 482), 3,6461 (Winkler), 3,695 (Guibourt, Journ. Chim. méd. **2**. 55), 3,70 (Groth, Vierteljahrschr. Pharm. **18**. 560); durch Digestion von As mit HNO_3 erhaltenes hat SG. 3,7202 (Karsten). Schmilzt bei plötzlicher T.-Erhöhung oder unter höherem Druck, erstarrt dann als glasige Modifikation; bei allmählichem Erhitzen flüchtig, ohne vorher zu schmelzen (Wöhler, A. **41**. 155). Der Ausdehnungskoëffizient ist 0,00012378 (Fizeau, C. r. **62**. 1133); die spez. Wärme 0,1279 (Regnault); die Bildungswärme für $(As^2O^3) = 154670$ cal., für $(As^2O^3, aq) = 147120$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 236), die Umwandlungswärme von amorphem As_4O_6 in reguläres $= 2652$ cal. (Troost und Hautefeuille, C. r. **69**. 48). In kaltem H_2O nur sehr langsam, in kochendem schneller lösl.; die Angaben über Löslichkeit differiren sehr bedeutend; 1 Thl. kryst. (undurchsichtig gewordener glasiger) As_4O_6 braucht nach älteren Bestimmungen 24 Thle. (Taylor), 24 Thle. (Lametherie), 40 Thle. (Pörner), 64 Thle. (Beaumé), 80 Thle. (Navier), 200 Thle. (Nasse), 640 Thle. (Hagen); in nach längerem Stehen in der Kochhitze ges. Lsgn. findet

sich 1 Thl. gelöst in 16 Thln. von 16° und in 20 Thln. von 7° (Buchholz), in 33 Thln. (Klaproth), in 38,45 Thln. nach 3 Tagen, in 55 Thln. nach 8 Tagen, in 64,5 Thln. nach 2 bis 3 Wochen, alle Angaben für 10° (Fischer); bei eintägiger Berührung bei gewöhnlicher T. braucht 1 Thl. kryst. As_4O_6 355 Thle. H_2O von 15°. Wird die Lsg. gekocht und bei 15° längere Zeit stehen gelassen, so findet sich 1 Thl. As_4O_6 in 46 Thln. H_2O gelöst (Buchner, N. Rep. Pharm. **12**. 265). Nach Chodounsky (Ch. C. **1889**. 569) lösen 100 ccm reines H_2O nur 0,8507 g As_4O_6; nach Godwin Clayton (Ch. N. **64**. 27) löst sich durch Schütteln von As_4O_6 mit H_2O von 15° 1 Thl. in 817 Thln., bei längerem Schütteln in 372 Thln., die Lsg. hat SG. 1,0023, bei viertägigem Schütteln in 101 Thln., Lsg. hat SG. 1,0079; heiss gesättigte Lsgn. enthalten nach dem Abkühlen 1 Thl. As_4O_6 auf 12 Thle. H_2O, nach 90stündigem Stehen auf 31 Thle. H_2O. Die wässerige Lsg. reagirt schwach sauer, röthet Lackmus. Die Lösungswärme ist —7550 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 234), was darauf hinweist, dass die wässerige Lsg. von As_4O_6 kein Hydrat enthält. Durch Lösen von kryst. As_4O_6 in heisser HCl und Abkühlen wird wieder kryst. As_4O_6 erhalten; die Lsg. des amorphen As_4O_6 gibt beim Abkühlen gleichfalls kryst. As_4O_6, dabei tritt ein im Dunkeln sichtbares eigenthümliches Leuchten der Flüss. ein, was Rose (P. A. **35**. 481) mit dem Uebergang der amorphen Modifikation in die kryst. in Zusammenhang bringt; die Lsg. des kryst. As_4O_6 zeigt nämlich das Leuchten bei der Krystallisation nicht. Die Menge des in HCl lösl. As_4O_6 wächst mit der Menge des gelösten HCl; 100 ccm reines H_2O mit 1,3195 HCl-Gehalt lösen 1,1513 g As_4O_6, mit 6,0900 HCl 1,2724 g, 100 ccm reiner konz. HCl lösen 1,4529 g (Chodounsky l. c.); es muss dies mit der Bildung von $AsCl_3$ in der Lsg. in Zusammenhang stehen; bei der Dest. liefern solche Lsgn. thatsächlich $AsCl_3$. Auch in verd. H_2SO_4 ist As_4O_6 löslicher als in reinem H_2O; doch steht die Menge des gelösten As_4O_6 in keiner Beziehung zur Menge der vorhandenen H_2SO_4; wohl aber wächst die Menge des gelösten As_4O_6 für verschiedene Konzentrationen ziemlich gleichmässig mit dem Steigen der T. (Chodounsky l. c.). Alk. löst wenig; Ae. entzieht einer wässerigen Lsg. etwas As_4O_6, einer mit HCl angesäuerten Lsg. weniger, einer mit H_2SO_4 oder Weinsäure versetzten Lsg. fast nichts (Selmi, B. **13**. 206); Terpentinöl löst kryst. As_4O_6 nicht (Selmi).

b) Monoklines As_4O_6. Natürlich als Claudetit in San Domingo, Portugal; galt früher für rhombisch kryst., mit dem Valentinit Sb_2O_3 isomorph; die monokline Krystallisation von Des Cloizeaux (C. r. **105**. 95) und Rinne (Zeitschr. deutsche geol. Ges. **42**. 62) konstatirt; entsteht bisweilen bei der Sublimation von As_4O_6; so in einem Co-Röstofen von Wöhler (P. A. **26**. 177), auf der Ockerhütte am Harz von Ulrich (J. **1858**. 173), in dem Gaskanal einer H_2SO_4-Fabrik von Scheurer-Kestner (Bl. [2] **10**. 444) gefunden; auch durch Krystallisation einer Lsg. von Ag_3AsO_3 in HNO_3 (Kühn, Pharm. Centr.-Bl. **1852**. 955), von As_4O_6 in KOH (Pasteur, C. r. **24**. 474) erhalten. SG. 4,15 (Groth, Vierteljahrschr. Pharm. **18**. 560). Die Umwandlungswärme von amorphem As_4O_6 in monoklines ist 1247,4 cal. (Troost und Hautefeuille, C. r. **69**. 48).

c) Amorphes As_4O_6 ist die bei der Sublimation durch langsame Abkühlung entstehende glasige Modifikation; durchscheinende bis durch-

sichtige, farblose, oft auch gelbliche Stücke von muscheligem Bruch; frisch dargestellt ganz amorph, geruchlos, von schwach zusammenziehendem, metallischem, danach süsslichem Geschmack. SG. 3,6815 (Winkler, J. pr. **31**. 247); 3,698 bei 4° im Vakuum (Le Royer und Dumas); 3,7026 (Karsten); 3,7385 (Guibourt, Journ. Chim. méd. **2**. 55); 3,798 (Taylor, Phil. Mag. **9**. 482). Bei längerem Liegen durch eintretende Kryst. trübe, undurchsichtig werdend (Fuchs, Schw. **67**. 429); auf 200° erh. schmilzt es und sublimirt in regulären Kryst. In H_2O löslicher als kryst. As_4O_6; 1 Thl. braucht 9,33 Thle. (Guibourt), 10,5 Thle. (Wenzel), 11,34 Thle. (Fischer), 12 Thle. (Klaproth), 12,2 Thle. (Bucholz), 15 Thle. (Brandt; Justi; Bergmann), 16 Thle. (Vogel), 21 Thle. (Taylor) kochendes H_2O; bei mehrtägigem Zusammenstehen löst sich 1 Thl. in 103 Thln. (Guibourt); nach Bussy (A. **64**. 286) lösen sich 4 Thle. in 100 Thln. H_2O von 13°; nach dem Kochen und Stehenlassen bei 15° findet sich 1 Thl. in 30 Thln. (Buchner l. c.); in verd. Säuren leichter lösl. als kryst. As_4O_6 (Bacologlo, J. pr. **83**. 111); in Terpentinöl etwas lösl. (Selmi, B. **13**. 206).

In höherer T. verwandeln sich alle Modifikationen von As_4O_6 in einen farblosen, geruchlosen Dampf; amorphes schmilzt zuvor, kryst. verdampft direkt; D. 13,85 (Mitscherlich, A. ch. [2] 19); 13,80 bei 1560° (V. Meyer, B. **12**. 1112); berechnet für As_4O_6 13,68. Ist eines der heftigsten Gifte; Dosen unter 0,06 g sind mitunter schon tödtlich, solche über 0,06 g stets gefährlich, von 0,125 bis 0,250 g fast immer tödtlich; durch Gewöhnung werden viel grössere Dosen, normal 0,25 g und darüber vertragen; bei Thieren, Schafen, sollen Dosen selbst von 15 g keine schädliche Wirkung haben (Bibra, Die narkot. Genussmittel, Nürnberg 1855); über Wirkungen auf Pflanzen vergl. Chatin (Pol. Centr.-Bl. **1845**. 347; **1846**. 719; **1847**. 128; **1848**. 449). Gegenmittel bei As-Vergiftungen sind frisch gefälltes $Fe_2(OH)_6$ (Bunsen und Berthold, Göttingen 1834), ein Gemenge von $Fe_2(OH)_6$ und $Mg(OH)_2$ (Fuchs; Zeller, Tübingen 1873).

Die Konstitution des As_4O_6 ist nach V. Meyer (l. c.):

$$O{=}As{-}O{-}As{<}^{O}_{O}{>}As{-}O{-}As{=}O \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccc} As & {<}^{O}_{O}{>} & As \\ | & & | \\ O & & O \\ | & & | \\ As & {<}^{O}_{O}{>} & As \end{array} .$$

Obwohl Hydrate des As_4O_6 nicht darstellbar sind, müssen in den Salzen (Arsenite) solche angenommen werden, und zwar: $As(OH)_3$ Orthoarsenige Säure, abweichend von H_3PO_3, dreibasisch; $As_2O(OH)_4$ Pyroarsenige Säure, zweibasisch; AsO(OH) Metarsenige Säure, einbasisch; die lösl. Salze mit Alkalien sind gewöhnlich Metarsenite, die unlösl. Salze mit alkalischen Erden, Erden, Schwermetallen meist Orthoarsenite. In der wässerigen Lsg. nimmt Thomsen (l. c.) wegen der endothermischen Lösungswärme von As_4O_6 kein Hydrat an; Walden (O. **2**. 49) hält sie auf Grund der bei der Elektrolyse beobachteten Gesetzmässigkeiten für eine Lsg. von Dimetarseniger Säure $\begin{array}{l} AsO.OH \\ \| \\ AsO.OH \end{array}$,

und betrachtet die Salze $As(OM)_3$ als basische. Die Lsgn. von As_4O_6 in Säuren verhalten sich wie die von Salzen, in denen As den basischen Bestandtheil darstellt; sie sind sehr zersetzlich.

Verbindungen des As_4O_6. Mit KCl, KBr, KJ, NaBr und NaJ, nicht mit NaCl sind in sechsseitigen Täfelchen kryst. Mol.-Verbindungen, der Formel $As_4O_6 + RR_1$ entsprechend, bekannt (Rüdorff, B. 19. 2668; 21. 3051). Eine von Zinno (N. Rep. Pharm. 22. 385) angeblich erhaltene Verbindung $As_4O_6 + 2J_2$, sowie ein Salz derselben $As_4O_6 + 2J_2 + 4KJ$ existiren nach Wegner (A. 174. 129) nicht. Mit SO_3 wurden Verbindungen zufällig unter den Röstprodukten der Kupfererze in Süd-Wales (Schafhäutl, Berz. Jahrb. 22. 113) und der Muldener Hütte in Freiberg (Reich, J. pr. 90. 176) gefunden. Durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 soll $3As_4O_6 + 6SO_3 + 2H_2SO_4$ (Laurent, Journ. pharm. [3] 45. 184), durch Einwirkung von rauchender H_2SO_4 sehr leicht durch H_2O zersetzliche Krystallnadeln von $As_2(SO_4)_3 + SO_3$ (Schultz-Sellac, B. 4. 109), Verbindungen $As_4O_6 + xSO_3$, in denen $x = 2$ bis 16 ist, durch H_2O und Erhitzen leicht zerfallend, entstehen (Adie, Ch. N. 59. 58). Bei unvollständiger Oxydation von As_4O_6 mit HNO_3 sollen kryst. Verbindungen: $As_4O_6 + 2As_2O_5 + 2H_2O$; $3As_4O_6 + 4As_2O_5 + 2H_2O$; $As_4O_6 + As_2O_5 + H_2O$ erhalten werden (Joly, C. r. 100. 1221).

Unter Einwirkung des galvanischen Stromes gibt in H_2O gelöstes As_4O_6 am +Pol sich entwickelnden O; am —Pole entstehen As und AsH_3 (Bischof); H, S, P, Kohle, CO, KCN, K, Na, Zn und andere Metalle reduziren es in T. noch unter Rothglut; die Metalle unter starker Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard; Gehlen) unter Bildung von Arseniden und Metalloxyden, die andern Elemente und Verbindungen unter Bildung von H_2O, SO_2, P_2O_5, CO_2, sowie Sulfid und Phosphid; H_3PO_2 und H_3PO_3 geben beim Eindampfen der wässerigen Lsgn. As und PH_3; Sn, Zn, Cd reduziren As aus neutralen Lsgn. nur langsam, bei Gegenwart von HCl rascher; aus HCl-haltiger Lsg. reduziren auch Sb, Bi, Pb und Cu, obgleich langsamer als die andern; die Reduktion ist nicht vollständig, die Hauptmenge As entweicht als AsH_3 (Fischer, P. A. 9. 260). Cl verwandelt As_4O_6 in höherer T. in $AsCl_3$; Cl neben H_2O gibt H_3AsO_4 und HCl; HCl-Gas bildet $AsCl_3$ und H_2O (Weber). J färbt die amorphe As_4O_6 kastanienbraun, ist auf kryst. ohne Wirkung (Brome, C. r. 33. 579); das neutrale und saure Na-Salz werden beim Kochen mit H_2O und S derart versetzt, dass zuerst Na_2S_x, aus diesem sodann H_2S und in weiterer Reaction As_2S_3 und Na_3AsS_3 entstehen (Senderens, Bl. [3] 7; 511); H_2S fällt aus Lsgn. der Säure, der Salze nach dem Ansäuern mit HCl, schon bei gewöhnlicher T. gelbes As_2S_3; HNO_3 oder Königswasser führen As_4O_6 bei hinreichend langer Einwirkung in H_3AsO_4 über; mit HPO_3 lässt es sich zu einer glasartigen Masse zusammenschmelzen; PCl_3 beginnt bei 110° einzuwirken, bei 130° ist die Reaction $5As_4O_6 + 12PCl_3 = 8As + 12AsCl_3 + 6P_2O_5$ beendet (Michaelis, Z. [2] 7. 151); $POCl_3$ wirkt auch bei 160° nicht ein (Michaelis l. c.); beim Erhitzen mit K_2CO_3 (Gay-Lussac), mit CaO (Wollaston) zerfällt As_4O_6 in sublimirendes As und das betreffende Arseniat; auf viele Metalloxyde wirkt As_4O_6 in alkalischer Lsg. reduzirend; CuO geht in

Cu_2O über; $AgNO_3$ wird zu Ag, Ag_4O (?) reduzirt, indess K_3AsO_4 sich löst.

Nachweis. In sauren Lsgn. durch Fällen mit H_2S bei gewöhnlicher T. als gelbes As_2S_3, das in $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, HNO_3 lösl., in HCl unlösl. ist; aus genau neutralen Lsgn. fällbar durch $AgNO_3$ als gelbes Ag_3AsO_3, lösl. in NH_3 und HNO_3; durch $CuSO_4$ fällbar als zeisiggrünes $CuHAsO_3$; nicht fällbar durch $MgSO_4$ bei Gegenwart von NH_4Cl (Unterschied von H_3AsO_4), durch H in statu nascendi zu AsH_3 reduzirbar und durch das Verhalten desselben zu erkennen.

Anwendung. As_4O_6 dient bei den Kobalt- und Nickelhüttenprocessen, in der Zeugdruckerei, Hutmacherei, zum Entfärben des Glases, zur Darstellung von Arsensäure, Auripigment, Email, zum Graubeizen von Messing und Bronze, zum Konserviren ausgestopfter Thiere, als Rattengift, als Mittel, gewissen Thieren, wie Pferden, glänzendes Aussehen und Haar zu geben; als Genuss- und Arzneimittel; zur Darstellung verschiedener Farben, die, obwohl wegen ihrer Giftigkeit für viele Zwecke gesetzlich verboten, doch noch immer ausgebreitete Verwendung finden, so $HCuAsO_3$ Scheel'sches Grün, $Cu_3As_2O_6 + Cu(C_2H_3O_2)_2$ Schweinfurter Grün.

Arsenpentoxyd.

Arseniksäure.

As_2O_5; MG. 229,60; 100 Thle. enthalten 65,24 As, 34,76 O.

Geschichtliches. Aus As_4O_6 durch Erhitzen mit Salpeter dargestelltes K_3AsO_4 hatten schon Paracelsus, Libavius u. a. unter den Händen gehabt; As_2O_5 scheint Macquer zuerst durch starkes Erhitzen von As_4O_6 mit H_2SO_4 erhalten zu haben; Cavendish kannte H_3AsO_4 schon 1764 ganz genau, veröffentlichte aber nichts über dasselbe, so dass Scheele in Folge der Darstellung desselben aus As_4O_6 mit Cl und H_2O (1775) als Entdecker gilt (Kopp, Gesch. 4. 95).

Bildung. Durch Erhitzen von nach irgend einer Methode dargestellter H_3AsO_4; durch sehr schwaches Rothglühen der aus 4 Thln. As_4O_6 mit 1 Thl. HCl vom SG. 1,2 und 12 Thln. HNO_3 vom SG. 1,25 durch Abdampfen zur Trockene erhaltenen Masse (Bucholz, Scher. Journ. 9. 397); durch Erhitzen von mit HNO_3 allein dargestellter H_3AsO_4 (Thomson, Schw. 17. 422; Proust, Scher. J. 9. 287; Mitscherlich; Berzelius, A. ch. 5. 179; 11. 225; Thénard). Da As_2O_5 in höherer T. nach: $2As_2O_5 = As_4O_6 + 4O$ zerfällt, so ist die Methode unsicher, das As_2O_5 oft As_4O_6-haltig.

Eigenschaften. Weisse, amorphe Masse; ohne Reaktion auf Lackmus; an der Luft allmählich zerfliessend, vereinigt sich mit H_2O nur sehr langsam zu sich lösendem H_3AsO_4; SG. des geschmolzenen, glasähnlichen, durchsichtigen As_2O_5 3,391 (Bergmann, Opusc. 2. 272), 3,729 (Herapath), 3,7342 (Karsten), bei schwacher Rothglut schmel-

zend. Die Bildungswärme für (As^2, O^5) 219380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 236); die bei der Oxydation von As_4O_6 auftretende Wärmemenge berechnet sich zu 32,4 Cal. (Berthelot, C. r. **84.** 1408), 64710 cal. (Thomsen l. c.). Ueber Verbindungen mit V_2O_5 vergl. dort.

In T. über dem S. in $As_4O_6 + 4O$ zerfallend; durch reduzirende Körper wie H, S, P, As, Sb, Bi, C, Sn, K, Na, Zn, Pb, Cu, Mn, Fe, Co wird in höherer T. entweder As_4O_6 oder As neben Arseniden gebildet; Ag und Hg wirken nur bei sehr hoher T., Au und Pt gar nicht ein (Gay-Lussac und Thénard; Scheele; Berzelius). HCl wirkt nach: $As_2O_5 + 10HCl = 2AsCl_3 + 5H_2O + 4Cl$, indem As_2O_5 sich wie ein Superoxyd verhält (Mayerhofer, A. **158.** 326). H_2S wird unter Bildung von As_2S_5 und H_2O absorbirt (Vogel, Kastn. Arch. 9. 319). Mit PCl_5 tritt Umsetzung nach: $As_2O_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 5POCl_3 + 4Cl$ ein (Hurtzig und Geuther, A. **111.** 159). Mit As_4O_6 soll es Verbindungen geben, die durch unvollständige Oxydation von As_4O_6 mit HNO_3 (Joly l. c. bei As_4O_6), durch Einwirkung von Cl auf As (Bloxam) entstehen.

Orthoarsensäure.

Arseniksäure. Arsensäurehydrat.

$AsO(OH)_3$; MG. 141,74; 100 Thle. enthalten 80,99 As_2O_5, 19,01 H_2O.

Bildung. Aus As_2O_5 mit H_2O. Bei der Oxydation von As oder As_4O_6 mit konz. HNO_3 und Abdampfen des Säureüberschusses (vergl. As_2O_5); durch Oxydation mit Königswasser, wobei mit den Dämpfen der HCl durch Zerlegung des As_2O_5 oder der H_3AsO_4 entstandenes $AsCl_3$ übergeht (Mayerhofer l. c.); durch Einwirkung von Cl auf in H_2O suspendirtes As_4O_6 (Bergmann, Opusc. 2. 272; Girardin, Journ. pharm. **46.** 269), wobei HCl entsteht und die erwähnte Bildung von $AsCl_3$ um so leichter stattfindet, je konzentrirter die HCl ist; durch Oxydation mit Br und H_2O nach: $As_4O_6 + 4Br_2 + 10H_2O = 4H_3AsO_4 + 8HBr$ (Balard); diese Methode ist der Darstellung mit Cl vorzuziehen, da durch HBr keine Zersetzung der H_3AsO_4 stattfindet (Wagner, Ch. C. **1875.** 714); durch Oxydation mit J und H_2O (Simon, Repert. 65. 198). Durch Umkrystallisiren des nach einer dieser Methoden erhaltenen Abdampfrückstandes aus wenig H_2O, eventuell durch Abdampfen der wässerigen Lsg. auf dem Wasserbade wird sie rein erhalten.

Eigenschaften. Aus der möglichst konz. wässerigen Lsg., die SG. 2,550 hat (Vogel l. c.), allmählich syrup- oder terpentinartig wird, scheiden sich kleine, farblose Kryst. von H_3AsO_4 (Bucholz l. c.) oder eine krystallinische Masse ab (Kopp, J. pr. **69.** 270); mitunter durch starkes Abkühlen auch prismatische oder tafelförmige Kryst. $2H_3AsO_4 + H_2O$, sehr zerfliesslich, in H_2O unter bedeutender T.-Erniedrigung lösl. (Geuther). Reagirt stark sauer; anfangs fast geschmacklos, dann sehr scharf und sauer schmeckend; zerfliesst allmählich an der Luft;

löst sich langsam in 6 Thln. kaltem, rascher in 2 Thln. heissem H_2O (Bucholz); das SG. der Lsgn. verschiedener Konzentrationen ist nach Schiff (A. **113**. 183) bei 15°

SG.	% H_3AsO_4	SG.	% H_3AsO_4
1,7346	67,4	1,1606	22,5
1,3973	45,0	1,1052	10,0
1,2350	30,0	1,0495	7,5

100 Thle. Glycerin lösen bei gewöhnlicher T. 20 Thle. H_3AsO_3 (Klever, N. Jahrb. Pharm. **37**. 211).

Die Bildungswärme für (As, O^4, H^3) 215630 cal., für (As^2, O^5, aq) 225380 cal., für (As, O^4, H^3, aq) 215230 cal., für (As^2O^3, aq, O^2) 78260 cal.; die Hydratbildung liefert für $(As^2O^5, 3H^2O)$ 6800 cal.; die Lösungswärme (As^2O^5, aq) 6000 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 236); die von Favre ermittelten Werthe ca. um 2% niedriger.

Die Konstitution der H_3AsO_4 ist, analog der H_3PO_4, die einer dreibasischen Säure, somit $AsO(OH)_3$; nach Walden (O. **2**. 49) wären die drei H-At. ungleichwerthig, resp. haben sie ungleiche Lagerung gegenüber dem As-At.; sie gibt drei Reihen von Salzen (Arseniate): neutrale R_3AsO_4 und saure HR_2AsO_4 und H_2RAsO_4; die Salze R_3AsO_4 und HR_2AsO_4 reagiren alkalisch, die anderen sauren Salze sauer; die meisten Neutralsalze können, falls das darin enthaltene Metall nicht Neigung zur Bildung höherer Oxyde hat, ohne Zersetzung geglüht werden, zum Theil zerfällt die darin enthaltene Säure in As_4O_6 und O; die sauren Salze gehen beim Erhitzen in die betreffenden Salze der Pyro- und Metarsensäure über; die neutralen Salze der H_3AsO_4 mit Alkalien, sowie einzelne saure Salze mit alkalischen Erden und anderen Metallen sind in H_2O lösl., die neutralen Salze der alkalischen Erden, Erden und Schwermetalle unlösl. in H_2O, lösl. in Säuren und NH_4-Salzen. H_3AsO_4 und ihre lösl. Salze sind sehr giftig, wirken jedoch nicht so heftig wie As_4O_6 (Frerichs und Wöhler, A. **65**. 335).

H reduzirt Arseniate beim Darüberleiten in Glühhitze zu As; nascirender H gibt AsH_3. Beim Kochen mit H_2O und S werden die Salze der Alkali- und Erdalkali-Metalle in basische Salze verwandelt, das Cu- und Ag-Salz vollständig, das Pb- und Ni-Salz gar nicht zersetzt (Senderens, Bl. [3] **7**. 511). H_2S fällt H_3AsO_4 in der Kälte nur ganz allmählich, in der Wärme rasch unter vorausgehender Reduktion zu As_4O_6 (Näheres hierüber bei As_2S_3 und As_2S_5); SO_2 reduzirt in der Wärme rasch zu As_4O_6, $Na_2S_2O_3$ und HCl geben beim Kochen einen Niederschlag von As_2S_5. Kohle, Cyanmetalle, Metalle reduziren in Glühhitze bis zu As, resp. es entstehen Arsenide. Durch KOH beim Kochen werden die Salze mit Schwermetallen ganz oder fast ganz zerlegt.

Nachweis. Durch H_2S in der Wärme wird neben S gelbes As_2S_3 gefällt; durch $AgNO_3$ rothbraunes Ag_3AsO_4, lösl. in HNO_3 und

NH_3; durch $CuSO_4$ bläulichgrünes $Cu_3As_2O_8$; durch $MgSO_4$ und NH_3 bei Gegenwart von NH_4Cl weisses $Mg(NH_4)AsO_4 + 12H_2O$; nascirender H führt H_3AsO_4 in AsH_3 über.

Anwendung. Bis vor einiger Zeit das wichtigste Oxydationsmittel bei der Bereitung des Fuchsins aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin; wegen der grossen Giftigkeit des so erhaltenen Farbstoffes und der Schwierigkeit, die bedeutenden Mengen giftiger Abfallsprodukte, As_4O_6, zu beseitigen, grösstentheils aufgegeben und durch andere, unschädliche Oxydationsmittel verdrängt; in der Kattundruckerei (E. Kopp).

Pyroarsensäure.

$As_2O_3(OH)_4$.

Entsteht durch längeres Erhitzen von H_3AsO_4 auf 140 bis 180° unter Austritt von H_2O; durch Erhitzen saurer Orthoarseniate entstehen Salze der Pyrosäure. Harte, glänzende Kryst.; llösl. in H_2O unter bedeutender T.-Erhöhung, dabei wieder in H_3AsO_4 übergehend; die Salze verhalten sich ebenso.

Metarsensäure.

$AsO_2(OH)$.

Entsteht durch Erhitzen von H_3AsO_4 auf 206°, wobei dieselbe teigartig wird; erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, perlmutterähnlichen Masse; ihre Salze entstehen durch Erhitzen der Dihydroorthosalze H_2RAsO_4 unter Austritt von H_2O.

In kaltem H_2O nur langsam lösl.; in warmem rasch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von H_3AsO_4.

Arsen und Halogene.

Obwohl As in den meisten Beziehungen dem P gleicht und das As_2O_5 und seine Hydrate von fünfwerthigem As abzuleiten sind, so sind doch Halogenverbindungen von der Form AsR_5 sehr fraglich, in Freiheit so gut wie nicht bekannt.

Arsentrichlorid.

Arsenchlorid. Arsenikbutter. Aetzendes Arseniköl.

$AsCl_3$; MG. 181,01; 100 Thle. enthalten 41,38 As, 58,62 Cl.

Geschichtliches. Von Glauber durch Dest. von As_4O_6 mit NaCl und H_2SO_4 1648 zuerst dargestellt.

Bildung und Darstellung. Bei der Einwirkung von Cl auf As, wobei dieses mit röthlichweissem Lichte verbrennt; auch aus As_4O_6 mit Cl (Bloxam, Soc. [2] 3. 62; Weber, P. A. 112. 619); durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf As (Capitaine, Journ. pharm. 25. 523); von $HgCl_2$ auf As_2S_3 (Ludwig, A. P. 97. 23); von S_2Cl_2 auf As (Wöhler, A. 73. 374; Chevrier, C. r. 63. 1003); bei Einwirkung von gasförmigem HCl auf As_4O_6, oder bei Dest. desselben mit konz. wässeriger HCl (Wallace, Pharm. C. Bl. 1853. 64); durch Dest. von As_4O_6, auch As_2S_3 mit NaCl und H_2SO_4 (Schneider, P. A. 85. 433; Fyfe, J. pr. 55. 103; Rose, P. A. 105. 564); durch Einwirkung von PCl_5 auf As_4O_6 und As_2O_5 neben $POCl_3$, und Cl bei As_2O_5 (Hurtzig und Geuther, A. 111. 171).

Eigenschaften. Farblose, ölige, schwere Flüss.; SG. 2,205 bei 0° (Pierre, A. ch. [3] 15. 325); wird, wenn rein und frei von überschüssigem Cl, bei —18° fest, bildet weisse, glänzende Krystallnadeln; bei 0° mit Cl ges. erstarrt es bei —30°, bei —30° ges. wird es auch bei —60° nicht fest (Besson, C. r. 109. 940); erstarrt bei —29° noch nicht (Davy), wohl wegen Cl-Gehaltes. Sied. 132° (Dumas); 133,8° bei 756,9 mm (Pierre l. c.). D. 6,301, berechnet 6,2868 (Dumas); verdunstet schon bei gewöhnlicher T. unter Ausstossen von weissen Dämpfen. Die latente Dampfwärme 69,74; die spez. Wärme für gleiches Vol. 0,7034, für gleiches Gewicht 0,1122 (Regnault, Mem. de l'acad. Par. 26. 701); das spez. Brechungsvermögen 0,2732 (Haagen, P. A. 131. 117). Die Bildungswärme für flüss. $AsCl_3$ 74,6 Cal. (Berthelot und Louginine, A. ch. 1877. 666); für (As, Cl^3) 71307 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 327). Ist sehr giftig. In konz. HCl ohne Veränderung lösl.; mit wenig Alk., Ae., mit flüchtigen und fetten Oelen mischbar; löst S und P beim Erwärmen auf, dieselben kryst. beim Abkühlen unverändert aus; löst Harze (Davy, Schw. 10. 332).

Durch H_2O, auch verd. HCl, wird AsOCl gebildet; mit konz. HCl unverändert destillirbar (Mayerhofer, A. 158. 326). Cl wird in der Kälte absorbirt, wird aber durch CO_2 wieder verdrängt, so dass kein $AsCl_5$ entsteht (Mayerhofer); in der Kälte mit Cl ges. $AsCl_3$ enthält bei +24° 4 At. Cl auf 1 At. As, bei +37° nur 3,33 At. Cl, vielleicht existirt somit in niedriger T. ein höheres Chlorid (Sloane, Ch. N. 44. 203). H_2S zersetzt weder flüss. noch gasförmiges $AsCl_3$ (Hurter, Ch. N. 34. 81). Die durch Einwirkung von Cl auf As_2S_3 entstehende braune Flüss., die $2AsCl_3 + 3SCl_2$ sein sollte (Rose, P. A. 42. 536), ist ein Gemenge (Nilson, J. pr. [2] 12. 295). NH_3 wird reichlich absorbirt unter Bildung eines festen, weissen Körpers, der $AsCl_3 + 3NH_3$ (Persoz, A. ch. [2] 44. 320), $2AsCl_3 + 7NH_3$ (Rose, P. A. 52. 62), $AsCl_3 + 4NH_3$ (Besson, C. r. 110. 1258) ist; gibt beim Erhitzen NH_3 ab, später erfolgt Sublimation eines Gemenges von NH_4Cl und eines As-haltigen Körpers; beim Erwärmen mit H_2O entweicht NH_3, die Lsg. enthält As_4O_6 und NH_4Cl; bei Zusatz von kaltem H_2O entstehen unter Erwärmung und Entweichen von NH_3 beim Verdunsten der Flüss. sechsseitige Tafeln von $As_4Cl_2N_2H_{10}O_8$, die durch konz. NH_3 in $AsO(ONH_4)$ übergehen (Pasteur, A. 68. 307). PCl_5 wirkt auf $AsCl_3$ nicht ein; es entsteht kein $AsCl_5$ (Janovsky, B. 8. 1636).

As_4O_6 bildet AsOCl. Sb, Bi, Zn, Cd, Pb, Cu, Fe zersetzen unter Abscheidung von As auf denselben, wodurch die weitere Einwirkung sistirt wird (Fischer, P. A. 9. 261); Hg wirkt sehr langsam unter Abscheidung eines graubraunen Pulvers (Dumas, A. ch. 33. 337). Mit organischen Radikalen substituirtes $AsCl_3$ addirt Cl; es existiren z. B. $As(C_6H_5)Cl_4$ und $As(C_6H_5)_2Cl_3$ (Michaelis, B. 9. 1566).

$AsCl_5$ entsteht nicht aus As mit überschüssigem Cl; eine dabei durch Verwendung von etwas feuchtem Cl entstehende weisse, krystallinische Masse ist nicht $AsCl_5$, wie Dumas (A. ch. 33. 337) vermuthete, sondern As_4O_6 (Capitaine, Journ. Pharm. 25. 524); vergl. auch $AsCl_3$. Die Dest. von As_2O_5 oder K_3AsO_4 mit NaCl und H_2SO_4 liefert nur $AsCl_3$ neben Cl (Liebig und Wöhler, P. A. 11. 149; Rose, ib. 52. 64; Capitaine). Auch aus As_2O_5 und AsH_3 mit PCl_5 entsteht nur $AsCl_3$ (Hurtzig und Geuther l. c.; Janovsky l. c.).

Arsenylchlorid.

Chlorarsenige Säure. Chlorid der Arsenigen Säure.

AsOCl; MG. 126,23; 100 Thle. enthalten 59,34 As, 12,64 O, 28,02 Cl.

Entsteht bei der Dest. von mit As_4O_6 ges. $AsCl_3$ (Hurtzig und Geuther, A. 111. 172); beim Zuleiten von HCl-Gas zu As_4O_6 und Dest. bis zum beginnenden Schäumen (Wallace, Phil. Mag. [4] 16. 358); durch Zersetzung von $AsCl_3$ mit möglichst wenig H_2O (Wallace l. c.). Zähe, bräunliche, an der Luft rauchende Masse; bei Zersetzung von $AsCl_3$ mit H_2O kleine, sternförmig oder prehnitartig gruppirte Krystallnadeln von $AsOCl + H_2O$, die vielleicht $As(OH)_2Cl$ sind. Durch Erhitzen zerfällt AsOCl in sich verflüchtigendes $AsCl_3$ und in einen bei der T., bei welcher As_4O_6 flüchtig ist, entstehenden, harten, glasigen Rückstand von As_3O_4Cl, der wohl $AsOCl + As_2O_3$ ist. Die Lsg. von $AsCl_3$ in HCl mit festem NH_4Cl zusammengebracht, gibt nach dem Krystallisiren des NH_4Cl-Ueberschusses weisse Krystallnadeln, die über H_2SO_4 getrocknet $AsOCl, 2NH_4Cl$ sind (Wallace l. c.).

Arsentribromid.

Dreifach-Bromarsen. Arsenbromid.

$AsBr_3$; MG. 314,18; 100 Thle. enthalten 23,84 As, 76,16 Br.

Entsteht bei der direkten Vereinigung der beiden Elemente unter Feuererscheinung und nachfolgendem Abdestilliren des $AsBr_3$ vom überschüssigen As (Serullas, A. ch. 38. 319); durch Einwirkung von As auf ein Gemenge von 1 Thl. Br und 2 Thln. CS_2 und Verdunsten der filtr. Lsg. (Nicklès, Journ. Pharm. [3] 41. 142). Zerfliessliche, farblose Prismen (Nicklès); SG. 3,66 (Bödecker); S. 20 bis 25°; Sied. 220°; unzersetzt flüchtig; raucht nur wenig an der Luft. Wird durch wenig H_2O in AsOBr, durch viel H_2O in As_4O_6 und HBr zersetzt

(Serullas l. c.). Verbindet sich mit Bromalkalien zu wenig beständigen, kryst. Verbindungen (Nicklès l. c.). Beim Einleiten von NH_3 in eine Lsg. von $AsBr_3$ in Benzol bildet sich $AsBr_3 + 3NH_3$ (Besson, C. r. **110.** 1258); $2AsBr_3 + 7NH_3$ (Landau, Inaug.-Diss. Berlin 1888); mit substituirten Ammoniaken vereinigt es sich zu $AsBr_3 + 4NH_2R$ und $AsBr_3 + 4NH.R_2$, $AsBr_3 + 3NH_2R$, $AsBr_3 + 3NHR_2$ und $AsBr_3 + 3NR_3$, in denen R ein Alkyl oder Phenyl ist (Landau l. c.). Durch As_4O_6 wird AsOBr gebildet (Wallace, Phil. Mag. [4] **17.** 261).

Arsenylbromid.

AsOBr; MG. 170,62; 100 Thle. enthalten 43,90 As, 9,35 O, 46,75 Br.

Beim Lösen von As_4O_6 in geschmolzenem $AsBr_3$ entstehen AsOBr als weiche, salbenartige, dunkle Masse und angeblich $2AsBr_3, 3As_2O_3$ als spezifisch schwerere Substanz. Durch Lösen von $AsBr_3$ in wässeriger HBr in der Kälte und Konzentriren der Lsg. über H_2SO_4 bilden sich weisse, glänzende Kryst. von $AsOBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ und angeblich $2AsOBr + 3As_2O_3 + 12H_2O$ (Wallace l. c.).

Arsenbijodid.

AsJ_2 oder As_2J_4; MG. 655,96; 100 Thle. enthalten 22,84 As, 77,16 J.

Entsteht durch Einwirkung von As auf in CS_2 gelöstes AsJ_3 bei 150°; auch durch Erhitzen von 1 At. As mit 2 At. J im geschlossenen Rohre auf 230°. Dunkel kirschrothe, strahlig krystallinische Masse; aus CS_2 kryst. lange Nadeln, auch messbare Kryst.; lösl. in CS_2, Alk., Ae., $CHCl_3$; leicht oxydirbar; die Lsgn. noch unbeständiger als die feste Verbindung; durch H_2O wird es in der Kälte allmählich, in der Wärme sofort unter Schwärzung zersetzt nach: $3AsJ_2 = As + 2AsJ_3$ (Bamberger und Philipp, B. **14.** 2643).

Arsentrijodid.

AsJ_3; MG. 454,52; 100 Thle. enthalten 16,48 As, 83,52 J.

Bildung und Darstellung. Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in passenden Gew.-Verhältnissen unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (Plisson, A. ch. **39.** 265; P. A. **14.** 608); bei Anwendung von 1 At. As und 5 At. J entsteht dieselbe Verbindung, wurde aber von Thomson (Ann. Phil. **4.** 171) fälschlich für AsJ_5 gehalten; durch Sublimation oder Dest. von 1 At. As und 3 At. J (Plisson l. c.; Serullas und Hottot, Journ. Pharm. **14.** 49, 163, 165, 598; Bette, A. **33.** 349). Durch Einwirkung von As auf in H_2O vertheiltes J, bis das freie J verschwunden ist, Filtriren vom

überschüssigen As und Krystallisiren der Lsg. (Plisson l. c.); aus As und in Ae. gelöstem J (Wiggers; Priv.-Mitth. an Otto); aus As und in CS_2 gelöstem J (Nicklès, C. r. **48**. 837); aus As_2S_3 und in CS_2 gelöstem J nach: $As_2S_3 + 6J = 2AsJ_3 + 3S$ (Schneider, J. pr. [2] **36**. 498); durch Einleiten von AsH_3 in alkoholische J-Lsg. (Meurer, A. P. [2] **52**. 1); durch Einwirkung von HJ auf $AsCl_3$ (Hautefeuille, Bl. [2] **7**. 198).

Eigenschaften. Sublimirt in ziegelrothen, glänzenden Blättchen; aus Alk., besonders aus Ae. kryst. es in schönen, rhomboëdrischen Kryst. (Friedländer, Zeitschr. f. Kryst. **3**. 214); das mit wässeriger J-Lsg. dargestellte ist gewöhnlich As_4O_6-haltig; durch Schmelzen erhalten eine ziegelrothe Masse mit krystallinischem Bruch (Plisson), rothbraune Masse, auf dem Bruch violett (Bette). SG. 4,39 (Bödecker); schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich in gelben Dämpfen, die beim Abkühlen krystallisiren; D. 16,1, berechnet 15,795 (Wurtz, Dictionnaire de chim. 1868; Bd. 3, 463); geruchlos (Plisson), von metallischem Geschmack (Thomson); in Alk., Ae., CS_2 ohne Veränderung lösl. Beim Sublimiren wird nur sehr wenig, bei raschem Erhitzen auf 138° etwas mehr zersetzt (Plisson, Thomson); durch viel H_2O wird es vollständig gelöst; von wenig H_2O unter Bildung von HJ und unlösl., in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen kryst. $2AsOJ + 3As_2O_3 + 12H_2O$, die über H_2SO_4 das H_2O verlieren, zersetzt (Wallace, Phil. Mag. [4] **17**. 122). NH_3 wird anfangs nur langsam absorbirt, verwandelt es aber weiterhin in eine weisse Masse $AsJ_3 + 4NH_3$, die durch mehr NH_3 unter Bildung von $AsJ_3 + 12NH_3$ gelb wird (Besson, C. r. **110**. 1258). Durch Einwirkung von J auf As_2S_3 und nachfolgende Dest. bildet sich $2AsJ_3, SJ_6$ als in CS_2 lösl. krystallinische Masse vom S. 72°, die an der Luft alles J verliert; durch Zusammenschmelzen von As_4O_6 und As_2S_3 mit J entsteht eine undeutlich kryst., luftbeständige Masse von $3(AsJ_3, As_2O_3) + 2As_2S_3$, die beim Erwärmen ohne zu schmelzen AsJ_3, dann As_4O_6, zuletzt As_2S_3 abgibt (Schneider, J. pr. [2] **36**. 498). Mit Alkalijodiden bildet es unbeständige Verbindungen (Nicklès l. c.).

Arsenpentajodid.

AsJ_5.

Entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von 1 Thl. As mit 7 Thln. J auf 190°; der Rückstand enthält 639 bis 641 Thle. J, statt berechnet 635; beim Umkrystallisiren aus CS_2 werden nur Kryst. von AsJ_3 erhalten; wenn AsJ_5 gebildet wird, ist es jedenfalls sehr zersetzlich (Sloane, Ch. N. **46**. 194).

Arsenoxyjodid ist im freien Zustand nicht bekannt; nur die Verbindung $2AsOJ + 3As_2O_3 + 12H_2O$ (Wallace l. c.); vergl. bei AsJ_3.

Arsentrifluorid.

$AsFl_3$; MG. 132,08; 100 Thle. enthalten 56,71 As, 43,29 Fl.

Bildung. Bei der Dest. von As_4O_6 mit Flussspath und H_2SO_4 (Unverdorben, P. A. **7.** 316); beim Erhitzten von $AsBr_3$ mit NH_4Fl (Mac Ivor, Ch. N. **32.** 222).

Eigenschaften. Farblose, bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüss.; SG. 2,73 (Unverdorben, Mac Ivor); 2,734 (Moissan, C. r. **99.** 874); wird bei —8,5° zur krystallinischen Masse (Moissan, A. ch. [6] **19.** 280); Sied. 63° (Unverdorben), 63 bis 66° (Mac Ivor), bei gewöhnlicher T.s chon sehr flüchtig, unter starker T.-Erniedrigung wie Ae.; bewirkt auf die Haut gebracht Entzündung und bösartige Eiterung; der Dampf wirkt ebenso (Dumas, A. ch. **31.** 434).

Wird von H_2O sofort zersetzt (Moissan, C. r. **99.** 874); mischt sich unter geringer T.-Erhöhung mit H_2O zur klaren Flüss., die Sn, Zn kaum angreift, in Glasgefässen unter Lsg. von SiO_2 As_4O_6 ausscheidet (Unverdorben); gibt mit Br unter geringer T.-Erhöhung ein kryst. Produkt; löst J mit purpurrother Farbe (Moissan); verbindet sich mit NH_3 (Unverdorben), gibt damit $2AsFl_3.5NH_3$ (Besson, C. r. **110.** 1258); in einer Glasröhre zur Dunkelrothglut erh., zerfällt es nach: $4AsFl_3 + 3SiO_2 = As_4O_6 + 3SiFl_4$ (Moissan); greift trocken bei gewöhnlicher T. Glas nicht an, nur bei Zutritt von Feuchtigkeit; wirkt auch auf $CaCO_3$, Sn, Zn fast nicht ein (Unverdorben). Mit Alk., Ae., schwieriger mit flüchtigen und fetten Oelen unter theilweiser Zersetzung mischbar (Unverdorben).

Arsenpentafluorid $AsFl_5$ ist in freiem Zustande nicht bekannt; durch Auflösen von HK_2AsO_4 in überschüssiger HFl entsteht gut kryst. $AsFl_5.KFl + \frac{1}{2}H_2O$; aus diesem entsteht durch Zusatz von HFl und KFl $AsFl_5.2KFl + H_2O$; beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O und HFl zersetzlich (Marignac, A. **145.** 249).

Arsenoxyfluorid $AsOFl_3$ entsteht in Verbindung mit KFl beim Lösen von HK_2AsO_4 in wenig HFl; Formel $AsOFl_3 + KFl + H_2O$; durch wiederholtes Eindampfen einer Lsg. von $AsFl_5.2KFl + H_2O$ entsteht $AsOFl_3.2KFl + AsFl_5.2KFl + 3H_2O$; beide Verbindungen sind kryst., werden beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O und HFl zersetzt (Marignac l. c.).

Arsen und Schwefel.

Die beiden Elemente vereinigen sich in mindestens drei Verhältnissen; As_2S_3 und As_2S_5 entsprechen den O-Verbindungen und besitzen wie diese die Eigenschaften von Säureanhydriden, geben Sulfosalze; die S-ärmste Verbindung As_2S_2 entspricht keiner O-Verbindung; gibt nur wenig charakterisirte Sulfosalze; überhaupt keine (Nilson, J. pr. [2] **14.** 167).

Arsenbisulfid.

Zweifach-Schwefelarsen. Rothes Schwefelarsen. Rothes Rauschgelb. Realgar. Sandarach. Rubinschwefel. Arsenikrubin. Unterarseniges Sulfid.

As_2S_2; MG. 213,76; 100 Thle. enthalten 70,08 As, 29,92 S.

Geschichtliches. Realgar und Auripigment (siehe As_2S_3) waren unter den Namen Sandarach und Arsenik schon den Alten bekannt, wurden aber nicht von einander unterschieden; Sandarach findet sich bei Aristoteles, im 4. Jahrh. v. Chr., Arsenik bei seinem Schüler Theophrastos erwähnt. Die Veränderung dieser Körper beim Erhitzen an der Luft, die Bildung von As_4O_6, war Dioscorides im 1. Jahrh. n. Chr. bekannt; doch sind weder bei ihm, noch bei Plinius die giftigen Eigenschaften des As_4O_6 erwähnt; letzterer bezeichnete As_2S_3 schon als auripigmentum; unterschieden wurden die beiden Sulfide von Geber im 8. und Avicenna im 11. Jahrh. (Kopp, Gesch. Bd. 4. 89).

Vorkommen. Natürlich als Realgar in rubinrothen, monoklinen Kryst., durchscheinend bis durchsichtig; SG. 3,5 bis 3,6.

Bildung und Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von As und S in passenden Mengen; bei Ueberschuss von As entsteht eine korallenrothe, kryst. Masse, die von Realgar total verschieden ist (Gélis, C. r. 76. 1205); durch Erhitzen von As_4O_6 mit S (Berzelius, Schw. 34. 36; P. A. 7. 1, 137) nach: $As_4O_6 + 7S = 2AsS_2 + 3SO_2$, bei Ueberschuss von As_4O_6 nach: $3As_2S_2 + 2As_4O_6 = 14As + 6SO_2$ (Nilson l. c.). Es wird nur durch wiederholtes Hin- und Zurücksublimiren im CO_2-Strome reines As_2S_2 erhalten (Nilson). Entsteht auch durch Zusammenschmelzen von As_2S_3 mit As (Thénard, A. ch. 59. 284); durch Erhitzen von As_2S_3 mit einer Lsg. von $HNaCO_3$ im geschlossenen Rohre auf 150° (Senarmont, A. ch. [3] 82. 129); durch Glühen von As_2S_3 mit Na_2CO_3 (Senarmont) entsteht es nicht (Nilson); durch Eintragen von As_2S_3 in kochende Lsg. von Alkalikarbonat nach einer komplizirten Reaktion, in der Sulfarsenit, Sulfarseniat, Arseniat und ein As, O und S enthaltender Körper entstehen, ganz rein, als krystallin. Pulver (Nilson). Wird im Grossen durch Dest. von Schwefelkies mit Arsenkies gewonnen (Rothes Arsenikglas).

Eigenschaften. Morgenroth bis hyacinthroth, oft durchscheinend, stets krystallinisch; bei Gehalt an höheren Sulfiden, As_4O_6 oder As stets glasig, amorph (Nilson); das käufliche rothe As-Glas ist stets ein solches Gemenge vom SG. 2,30 bis 3,32 (Hausmann, A. 74. 188; Buchner, Fr. 10. 308); das nach Senarmont (l. c.) dargestellte bildet deutliche, bis 0,25 mm lange Kryst.; zerrieben ein pomeranzengelbes Pulver, beim Erhitzen sich jedesmal rothbraun färbend; SG. 3,5444 (Karsten); leicht schmelzbar, leichter als As_2S_3; krystallinisch erstarrend (Magnus).

Wird beim Erhitzen im H-Strome zu As reduzirt (Nilson), beim

Erhitzen an der Luft zersetzt nach: $6As_2S_2 + 6O = 4As_2S_3 + As_4O_6$; dies ist der Grund des As_4O_6-Gehaltes im natürlichen Realgar (Nilson); in höherer T. sich entzündend, verbrennt es mit blauer Flamme zu As_4O_6 und SO_2 (Regnault, A. ch. 62. 384). Mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr geleitet, gibt es H_2S, As_4O_6 und As_2S_3 (Regnault). Erh. H_2SO_4 oxydirt es zu As_4O_6 und SO_2; erh. HNO_3 zu H_3AsO_4 und H_2SO_4; mit Salpeter lebhaft verpuffend (Regnault); das sogen. griechische Weissfeuer ist ein Gemenge von 24 Thln. Salpeter, 7 Thln. S und 2 Thln. Realgar. Durch Kochen mit KOH-Lsg. in sich lösendes As_2S_3 und angebliches Sechstel-Schwefelarsen zerfallend (Berzelius); zerfällt beim Kochen mit Alkali nach: $3As_2S_2 = As_2 + 2As_2S_3$ (Nilson); gibt im geschlossenen Rohr mit NaOH $As_2O_2S_3 + 3Na_2O + 24H_2O$, das vielleicht das Na-Salz von $(HS)_3{-}As{<}^{O}_{O}{>}As(OH)_3$ ist (Geuther, A. 240. 208). Setzt sich mit Na_2S im geschlossenen Rohre nach: $5As_2S_2 + 6Na_2S = 6As + 4Na_3AsS_4$ um (Geuther, l. c.). Von Berzelius (l. c.) wurden durch Zusammenschmelzen von Realgar mit Sulfiden, von Sulfarseniten mit As, durch Kochen von As_2S_3 mit mässig konz. Lsgn. von Na_2CO_3 und K_2CO_3, sowie durch Fällen der so entstehenden Lsgn. mit Schwermetallsalz-Lsgn. die Salze $As_2S_2.R_2S$, $As_2S_2.2R_2S$, $As_2S_2.3R_2S$ als rothe oder rothbraune, in H_2O wlösl. oder unlösl. Massen erhalten; dieselben sind nach Nilson (l. c.) keine Salze, sondern nur Gemenge.

Die Konstitution des As_2S_2 muss durch $\begin{array}{l}As{=}S\\ |\\ As{=}S\end{array}$ ausgedrückt werden.

Anwendung. Früher, jetzt kaum mehr als Malerfarbe.

Arsentrisulfid.

Gelbes Schwefelarsen. Auripigment. Operment. Rauschgelb. Risigallum. Arseniges Sulfid von Berzelius. Sulfarsenige Säure von Graham.

As_2S_3; MG. 245,14; 100 Thle. enthalten 60,96 As, 39,04 S.

Geschichtliches siehe bei As_2S_2.

Vorkommen. Natürlich als monoklines Auripigment vom SG. 3,46; in der Form von Sulfarseniten neben Sulfantimoniten in den Fahlerzen, Rothgültigerzen.

Bildung und Darstellung. Beim Zusammenschmelzen von As und S in passenden Mengen; das im Handel vorkommende, durch Sublimation von As_4O_6 mit S auf den As-Hütten dargestellte Operment, auch gelbes Arsenikglas genannt, ist ein der Hauptsache nach aus As_4O_6 und wenig As_2S_3 bestehendes Gemenge; enthält oft nur 2,7 bis 6,4 % As_2S_3, ist deshalb ausserordentlich giftig (Hausmann, A.

74. 199; Buchner, Fr. 10. 308); durch kochendes H_2O kann ihm As_4O_6 entzogen werden (Guibourt, Journ. Chim. méd. 2. 55). Durch Fällung einer mit einer Mineralsäure versetzten Lsg. von As_4O_6, Arseniten oder $AsCl_3$ mit H_2S als amorpher Körper; durch Lösen des amorphen in einer Lsg. von Na_2CO_3 bis zur Sättigung und längeres Erhitzen auf 70° bis 80° scheidet sich kryst. As_2S_3 ab (Nilson, J. pr. [2] 14. 169); aus neutralen Lsgn. fällt H_2S kein As_2S_3, die Flüss. färbt sich nur gelb, gibt aber auf Zusatz besonders von HCl entweder sofort oder beim mässigen Erwärmen einen Niederschlag von As_2S_3.

Eigenschaften. Kryst. citronengelb bis pomeranzengelb, perlglänzend, durchscheinend, als Pulver citronengelb; amorphes ei- bis pomeranzengelb; leicht schmelzbar zur rubinrothen Flüss.; beim Erstarren amorph, mehr oder weniger roth, härter werdend, vom SG. 2,76 (Hausmann, A. 74. 188); bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig, Sied. über 700° (Mitscherlich); bei der Dest. geht anfangs ein S-reicherer, späterhin ein As-reicherer Körper über (Berzelius l. c.). In Alkalien, Alkalisulfiden und Karbonaten lösl. unter Bildung von Sulfarseniten $As(SR)_3$, $As_2S(SR)_4$ und $AsS(SR)$, von denen $As(SR)_3$ durch Lösen von As_2S_3 in Sulfhydraten, $As_2S(SR)_4$ und $AsS(SR)$ durch Lösen in Sulfiden entstehen; die Salze mit den Alkalien und Erdalkalien sind in H_2O lösl., durch Wechselzersetzung mit Salzen der Schwermetalle entstehen aus ihnen die unlösl. Salze dieser; die Abscheidung der freien Sulfosäuren $As(SH)_3$, $As_2S(SH)_4$ und $AsS(SH)$ gelingt nicht, da sich beim Zerlegen der Salze As_2S_3 und 3, 2 resp. 1 Mol. H_2S bilden (Berzelius l. c.); aus den Salzen $As_2S(SR)_4$ entstehen durch H_2O As-reichere Verbindungen: $As_4R_2S_7$, $As_8R_2S_{13}$ und $As_{18}R_2S_{28}$ (Nilson l. c.).

Durch H wird aus einem Gemenge von As_2S_3 und Alkalikarbonat As neben einem Sulfarsenit gebildet (Berzelius). H_2O zersetzt beim Kochen nur äusserst wenig As_2S_3 unter Entwickelung von H_2S und Bildung von sich lösender As_4O_6, Anwesenheit von HCl oder H_2SO_4 befördert die Zersetzung (Decourdemanche, Journ. Chim. méd. 3. 229); unter 35° findet keine Einwirkung statt, Anwesenheit von CO_2 wirkt ihr entgegen; die Menge des zersetzten As_2S_3 beträgt je nach T. und Dauer des Erhitzens 5 bis 8% (Wand, A. P. [3] 3. 296; auch Field, Ch. N. 3. 114). In Cl-Gas erfolgt rasch Bildung von $AsCl_3$ und SCl_2 (Rose, P. A. 42. 536). Von konz. HCl wird es beim Kochen fast nicht verändert (Gmelin). H_2SO_4 wirkt heftiger als auf As_2S_2 unter Bildung von As_4O_6 und SO_2 (Rose); beim Schmelzen mit $HKSO_4$ entstehen SO_2, K_3AsO_3 und K_2SO_4. Rauchende HNO_3 wirkt äusserst heftig, fein vertheiltes As_2S_3 verpufft damit (Proust, Scher. Journ. 9. 287). Vereinigt sich mit AsJ_3 durch Zusammenschmelzen von J und Realgar zur völlig amorphen, glasigen, rubinrothen bis rothbraunen Masse, vom S. über 100°; durch höhere T. wird die Verbindung zersetzt (Schneider, J. pr. [2] 34. 505). Beim Leiten von dampfförmigem As_2S_3 über ein Gemenge von Kohle und K_2CO_3 oder CaO erfolgt Zersetzung wie durch H (Liebig). Mit KCN erh. entsteht KSCN und alles As sublimirt als solches (Fresenius); es sublimirt nur theilweise (Rose, Ph. Centralbl. 1853. 593). Von Alkalien, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ wird es in $RAsO_2$ und $RAsS_2$ zersetzt; beim Kochen tritt theilweise Zersetzung des Sulfosalzes ein; Säuren fällen aus dem Gemenge der beiden Salze wieder As_2S_3

vollständig. Dampfförmiges As_2S_3 über glühenden CaO geleitet gibt As, CaS, wenig $CaSO_4$, viel $Ca_3As_2O_6$, weiterhin $Ca_3As_2O_8$; MgO wirkt so gut wie nicht ein (Simon, P. A. **40**. 411 und 437). Glühende Metalle, wie Ag, Fe und andere, entziehen S und geben Sulfid und Arsenid. Die Lsg. von As_2S_3 in KOH gibt mit Lsgn. von Pb, Ag und anderen Metallen gekocht Metallsulfide und in Lsg. gehende As_4O_6 resp. H_3AsO_4.

Anwendung. Gelegentlich noch als Anstrichfarbe.

Arsenpentasulfid.

Arsensupersulfid. Arsenpersulfid. Sulfarseniksäure von Graham.

A_2S_5; MG. 309,70; 100 Thle. enthalten 48,37 As, 51,63 S.

Bildung und Darstellung. Durch Zusammenschmelzen der Elemente in passenden Verhältnissen; das mit überschüssigem S erhaltene Produkt kann durch Ausziehen mit CS_2 vom unverbundenen S befreit werden, der darin unlösl. Rückstand ist ziemlich reines As_2S_5; oder es wird durch Lösen in NH_3 und Filtriren vom ungelöst bleibenden S getrennt und das As_2S_5 mit einer Säure aus der Lsg. gefällt; beim Erhitzen dest. zuerst der überschüssige S ab, der Rückstand ist As_2S_5, das in höherer T. in $As_2S_3 + S_2$ zerfällt (Gélis, C. r. **76**. 1205). Durch Sättigen von freier H_3AsO_4 (Berzelius) mit H_2S erfolgt unter anfänglicher Trübung der Flüss. beim Erwärmen auf 60 bis 70° nicht Fällung von As_2S_5, sondern von $As_2S_3 + S_2$ (Rose; Ludwig, P. A. **107**. 186); freie H_3AsO_4 verhält sich gegen H_2S je nach den Umständen ganz verschieden, bildet in der Wärme mit H_2S behandelt nach $4H_3AsO_4 + 4H_2S = As_4O_6 + 10H_2O + 4S$ und $As_4O_6 + 6H_2S = 2As_2S_3 + 6H_2O$ in Folge Reduktion zuerst As_4O_6, und aus diesem As_2S_3 (Wackenroder). Bei möglichst niedriger T. und Anwesenheit von viel HCl fällt ein rascher Strom von H_2S viel As_2S_5 neben wenig As_2S_3 und S_2; dagegen entsteht um so mehr As_2S_3, je höher die T., je weniger HCl zugegen und je weniger H_2S eingeleitet wird (Brauner und Tomicek, M. **8**. 607). Aus einer mit viel HCl angesäuerten Lsg. eines Alkaliarseniats wird durch H_2S bei gewöhnlicher T. nach längerem Stehen in einer fest verschlossenen Flasche ein rein citronengelber Niederschlag erhalten, der As_2S_5 mit wenig aus dem H_2S herrührendem S ist, an CS_2 keinen S abgibt, in starkem NH_3 ohne Abscheidung von S lösl. ist, dessen Lsg. nicht die Reaktionen des As_4O_6, sondern der H_3AsO_4 gibt (Mac Cay, Ch. N. **54**. 287). Durch Sättigen von Alkaliarseniaten mit H_2S und Zersetzung der gebildeten Sulfarseniate mit HCl (Berzelius; Fuchs, Fr. **1**. 189); auch durch Erwärmen von As_2S_3 mit Na_2S und S, und nachherige Fällung mit Säuren.

Eigenschaften. Citronengelbes Pulver, lichter als As_2S_3; schmilzt schwieriger als S; nach dem Schmelzen dunkler, etwas röthlich gefärbt; ohne Veränderung sublimirbar; unlösl. in H_2O; gibt an kochenden Alk.

etwas S ab (Berzelius). Löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien, NH_3, Alkalisulfiden; die Lsgn. in Sulfiden enthalten nur ausnahmsweise Orthosulfarseniate $AsS(SR)_3$, aus denen durch Säuren die freie Sulfosäure $AsS(SH)_3$ abscheidbar ist, durch Kochen mit H_2O in $As_2S_5 + H_2O$ übergehend (Nilson, J. pr. [2] **14.** 171); auch Salze der Pyro- und Metasäure, $As_2S_3(SR)_4$ und $AsS_2(SR)$, sind bekannt (Berzelius); sie entstehen beim Lösen von As_2S_5 in erwärmtem HKS oder K_2S, durch Sättigen wss. Lsgn. von Arseniaten mit H_2S, durch Zusammenschmelzen von As_2S_5 mit Alkalihydroxyden oder Karbonaten, die Salze der Schwermetalle durch Wechselzersetzung (Berzelius); gewöhnlich bilden sich beim Lösen in Sulfiden basische Salze: $2As_2S_5 + 5R_2S$ oder $3As_2S_5 + 5R_2S$ (Nilson l. c.). Die Lsgn. in Alkalien und NH_3 enthalten nicht Arseniate und Sulfarseniate, wie Berzelius auch Eckert (Vierteljahrsschr. Pharm. **13.** 357) annahm, sondern die Verbindungen R_3AsS_4 und R_3AsO_3S entstanden nach: $As_2S_5 + 6NH_4(OH) = AsS(SNH_4)_3 + AsS(ONH_4)_3 + 3H_2O$ oder $2As_2S_5 + 6NH_4(OH) = 3AsS_2(SNH_4) + AsS(ONH_4)_3 + 3H_2O$ (Mac Cay, Ch. Z. **15.** 476); die Lsg. in NH_3 scheidet nach einiger Zeit S ab (Flückiger, Vierteljahrsschr. Pharm. **12.** 330), der von der Zersetzung der H_3AsO_3S in $H_3AsO_3 + S$ herrührt (Mac Cay l. c.).

Arsenoxysulfid.

Schwefelarsensäure.

$As_2O_3S_2$.

Nicht als Anhydrid oder Säure AsOS(OH), sondern nur als K-Salz bekannt. Entsteht beim Einleiten eines raschen Stromes von H_2S durch eine kalt ges. Lsg. von HK_2AsO_4, wobei zuerst Abscheidung von etwas As_2S_5 erfolgt; die filtr. Flüss. gibt beim Eindampfen im Vakuum farblose Kryst. von $AsOS(OK) + H_2O$; verliert bei 170° H_2O, schmilzt in höherer T., gibt zuerst As_2S_3, weiterhin As; wlösl. in H_2O, beim Kochen damit zersetzlich unter Bildung von H_2S und S (Bouquet und Cloëz, A. ch. [3] **13.** 44). Auf Zusatz grosser Mengen von HCl oder H_2SO_4 bleibt die Lsg. längere Zeit klar; gibt mit H_2S nicht sofort einen Niederschlag; beim Kochen wird ohne Entwickelung von H_2S S abgeschieden (Mac Cay, Fr. **27.** 632); Pb-Salz weisser, bald schwarz werdender Niederschlag (Bouquet und Cloëz); Cu-Salze fällen die Lsg. nicht, $AgNO_3$ gibt einen schwarzen, Ag, As und S enthaltenden Niederschlag, $HgCl_2$ einen gelbweissen Niederschlag (Mac Cay l. c.).

$AsSBr + SBr_2$ bildet sich beim Auflösen von As in SBr_2 und Abkühlen auf —18° in der Form dunkelrother Kryst. (Hannay, Soc. **33.** 284).

Arsen und Phosphor.

AsP ensteht beim Erhitzen gleicher Theile der Elemente bis zur dunklen Rothglut als braunschwarzes Sublimat von schwarzem, musche-

ligem, metallischem Bruche; beim Erhitzen unter Bildung von P_2O_5 und As_2O_3 verbrennend (Landgrebe, Schw. 60. 184). Durch Zusammenschmelzen von P und As unter H_2O, oder Kochen der beiden Elemente, auch von P und As_4O_6 unter H_2O als schwarze, glänzende, an der Luft oxydable Masse (Pelletier); letztere wahrscheinlich nur ein Gemenge (Landgrebe). Bei der Einwirkung von AsH_3 auf PCl_3 in der Kälte (Janowsky, B. 6. 216), auch von $AsCl_3$ auf PH_3 (Janowsky, ib. 1636), wobei Erwärmen zu vermeiden, da PAs mit HCl schon über 20° flüchtig ist. Hellrothbraunes, nach dem Trocknen dunkleres, glanzloses Pulver; bei Luftabschluss erh. sublimirt zuerst P, dann As; an der Luft zu As_4O_6 und P_2O_5 verbrennend; durch H_2O zersetzlich; in Alk., Ae., $CHCl_3$ unlösl., in CS_2 wlösl., wird von HCl und H_2SO_4 bei gewöhnlicher T. nicht angegriffen; konz. HNO_3 oxydirt es unter Feuererscheinung, verd. ohne dieselbe zu H_3PO_4 und H_3AsO_4; KOH, NH_3, $Ba(OH)_2$ zersetzen es schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen unter Bildung von PH_3, AsH_3, HPO_3, As_4O_6 und As.

$As_3P_2O_2$ entsteht aus dem vorigen durch Behandeln mit H_2O; die ausgegeschiedene, flockige Verbindung wird durch Säuren nicht zersetzt; Alkalien scheiden As ab; bei 100°, rascher bei 250° erfolgt Zersetzung (Janovsky l. c.).

von Sommaruga.

Antimon.

Spiessglanzmetall. Regulus Antimonii. Stibium.

Sb; AG. 119,60; MG. in hohen Tn. grösser als Sb_2, kleiner als Sb_3. W. 3 und 5.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt und wird sein Gebrauch als Kosmeticum im Alten Testamente mehrfach erwähnt; bei Dioscorides als στίμμι, bei Plinius als stibium bezeichnet. Gegenstände aus metallischem Sb sind mehrfach in prähistorischen Gräbern gefunden worden. In der lateinischen Uebersetzung Gebers wird zuerst der Name Antimonium gebraucht. Eine Art Monographie des Sb verfasste Basilius Valentinus in seinem Triumphwagen des Antimonii (1460); hier findet sich zuerst der Name Spiessglanz und auch die erste bestimmte Vorschrift zur Darstellung des Metalles. Sb-Präparate wurden im Mittelalter vielfach medizinisch angewendet, wenn auch nicht immer zum Vortheile der damit Behandelten (Kopp, Gesch. 4. 100 ff.).

Vorkommen. Als gediegenes Sb selten; in neuester Zeit in grosser Menge und sehr rein in Queensland, Neu-Süd-Wales (Mac Ivor, Ch. N. 57. 1088); Valentinit und Senarmontit Sb_4O_6; als Antimonocker Sb_2O_4; als Antimonit oder Grauspiessglanz Sb_2S_3, das häufigst vorkommende und für die Gewinnung wichtigste Mineral; als Antimonblende $Sb_2O_3,2Sb_2S_3$; in der Form von Sulfosalzen mit Pb als Zinckenit, Jamesonit, Plagionit, Heteromorphit, Boulangerit; mit Cu als Wolfsbergit; mit Pb und Cu als Bournonit; mit Ag als Stephanit, Rothgültigerz, Miargyrit; Sulfosalze von As_2S_3 und Sb_2S_3 mit Zn, Pb, Cu, Ag, Hg sind die Fahlerze; als Allemontit $SbAs_3$; als Antimonsilber oder Diskrasit; als Antimonnickel oder Breithauptit. In Mineralwässern und den sich daraus bildenden Absätzen und Ockern; in verschiedenen Steinkohlen, im Basalt vom Kaiserstuhl; im Meerwasser (vergl. Gmelin, 5. Aufl. 2. 729).

Darstellung. Im Grossen wird durch Erhitzen der gepochten Erze das darin enthaltene Sb_2S_3 zum Schmelzen gebracht und von der obenauf schwimmenden Gangart mechanisch getrennt, sogen. Saiger-

arbeit; das Produkt, das Antimonium crudum, wird entweder durch Zusammenschmelzen mit Fe zersetzt, Niederschlagsarbeit, oder durch Rösten entschwefelt und das gebildete Oxyd mit Kohle reduzirt, Röstarbeit.

a) Niederschlagsarbeit. In gut bedeckten Tiegeln werden 177 Thle. Sb_2S_3 mit 82 Thln. weichem Fe, Eisenfeile oder Nägeln zum heftigen Glühen erh. und dabei nach: $Sb_2S_3 + 3Fe = Sb_2 + 3FeS$ am Boden der Tiegel sich ansammelndes Sb und darauf schwimmendes FeS erhalten. Das Fe entzieht den S schon in schwacher Glühhitze; das FeS kommt aber bei dieser T. nicht zum Schmelzen; wird die T. bis zum Schmelzen des FeS gesteigert, so verbrennt beträchtlich viel Sb. Durch Zusatz von K_2CO_3, Na_2CO_3, auch $NaNO_3$ wird eine leichter flüss. Schlacke von $FeS + R_2S$ erhalten, dadurch die Ausbeute erhöht. Nach Berthier (A. ch. **22.** 239; **25.** 379) sind 100 Thle. Sb_2S_3, 55 bis 60 Thle. Hammerschlag, 45 Thle. K_2CO_3 und 10 Thle. Kohle die besten Verhältnisse; das Ausbringen beträgt 69 Thle. Sb von 71,5 im Sb_2S_3 enthaltenen; durch das Entweichen der CO_2 tritt starkes Schäumen und dadurch leicht Verlust an Sb ein; unter ungünstigeren Verhältnissen werden nur 50 bis 55 % gewonnen; durch höheren Fe-Zusatz wird Fe-haltiges Sb erhalten; Pb-haltiges Sb_2S_3 gibt ein Pb-haltiges Sb (Liebig, A. **22.** 62). Auch durch Schmelzen von Sb_2S_3 mit Alkalien und Kohle erfolgt theilweise Entschwefelung des Sb_2S_3 nach: $5Sb_2S_3 + 6K_2CO_3 + 12C = 3K_4Sb_2S_5 + Sb_4 + 18CO$, und werden von den theoretisch ausbringbaren 29,15 % Sb 27 % gewonnen, wenn ein Gemenge von 8 Thln. Sb_2S_3 mit 6 Thln. Weinstein im Tiegel fast zum Glühen erh. und durch Zusatz von 2 bis 3 Thln. Salpeter zum ruhigen Fliessen gebracht werden (Berzelius); 8 Thle. Sb_2S_3 mit 8 Thln. Na_2CO_3 und 1 Thl. Kohle geben im Tiegel zum ruhigen Fliessen erh. 71 % des enthaltenen Sb, das durch Umschmelzen mit ein Achtel seines Gewichtes Salpeter von Cu und Fe zu reinigen ist (Duflos, Br. Arch. **36.** 277; **38.** 158); das Ausbringen beträgt nur 66 %, das Sb enthält alle Verunreinigungen des Sb_2S_3 (Liebig, Mag. Pharm. **35.** 120).

b) Röstarbeit. Im Grossen in Flammöfen, im Kleinen auf einem Röstscherben, wird gepulvertes Sb_2S_3 unter Zusatz von Kohlenpulver bei möglichst niedriger T., damit nicht Schmelzung erfolgt, unter Luftzutritt und fortwährendem Umrühren erh., der S dabei als SO_2 entfernt und als Rückstand ein Gemenge von Sb_4O_6, wenig Sb_2O_4 und etwas unverändertem Sb_2S_3 (Geiger und Reimann, Mag. Pharm. **17.** 136), die sogen. Antimonasche gewonnen, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Weinstein oder mit dem gleichen Gewichte Kohle und der Hälfte Pottasche, auch mit Soda getränktem Kohlenpulver im bedeckten Tiegel in schwacher Glühhitze geschmolzen und in einen Giesspuckel ausgegossen wird; das geschmolzene Sb sammelt sich unter der Schlacke von Sulfiden an, die nach dem Erstarren mechanisch getrennt wird. Da beim Rösten durch Verflüchtigung von Sb_2O_3 namhafte Verluste eintreten, beträgt das Ausbringen nur ca. 45 % statt 71,5 % Sb; das Metall ist jedoch reiner als durch die Niederschlagsarbeit gewonnenes.

c) Durch Extraktion mit HCl. Gepulvertes Antimonerz wird in heisse, rohe HCl eingetragen, hierdurch $SbCl_3$ gelöst, aus der geklärten Lsg. wird mit Zn oder Fe metallisches Sb gefällt, der gewaschene

und getrocknete Niederschlag unter einer Decke von Kohlenstaub zusammengeschmolzen (R. F. Smith, engl. Pat. Ch. C. **1872**. 16).

d) Durch Elektrolyse aller in Na_2S lösl. Sb-Verbindungen wird bei einer Spannung von 2 bis 2,5 Volts und Anwesenheit von so viel Na-Salz oder NaOH, dass für je 1 At. S 1 At. Na vorhanden ist, und bei Anwendung von Fe-Platten als —Polen, Pb-Platten als +Pol je nach der Stromdichte pulverförmiges oder in glänzenden Schuppen sich ausscheidendes Sb fast quantitativ abgeschieden (Borchers, Ch. Z. **11**. 1021).

Im kleinen Massstabe gibt das Verfahren von Duflos gute Ausbeuten (Liebig, Mag. Pharm. **35**. 120); durch Anwendung von Blutlaugensalz oder KCN kann dieselbe bis zu 72 % des enthaltenen Sb gesteigert werden (Levol, D. **140**. 366); im Grossen sind diese Reduktionsmittel wegen des hohen Preises unanwendbar.

Reinigung des rohen Sb. Das rohe Sb enthält fast immer As, Cu, Fe, auch S. Diese Metalle können wegen ihrer grösseren Verwandtschaft zu S durch Umschmelzen von rohem Sb mit etwas Sb_2S_3 und trockenem Na_2CO_3 in leichtflüss. Sulfide verwandelt und nach dem Erstarren durch Abklopfen der Schlacke entfernt werden. Nach Liebig (A. **19**. 22) erhält man aus 16 Thln. rohem Sb durch Schmelzen mit 1 Thl. Sb_2S_3 und 2 Thln. Na_2CO_3 15 Thle. reines Sb; ein Pb-Gehalt lässt sich auf diese Art nicht entfernen. Für die Abhaltung von Kohle muss gesorgt werden, da sonst As, anstatt in die Schlacke zu gehen, reduzirt und dem Sb beigemengt wird (Liebig; Anthon, Repert. **59**. 240); durch Niederschlagsarbeit gewonnenes Sb bedarf wegen des höheren Fe-Gehaltes auf 16 Thle. Sb 4 Thle. Sb_2S_3 und 4 Thle. Na_2CO_3; der Verlust beim Umschmelzen ist grösser; so lange nicht alles Fe in die Schlacke übergegangen ist, lässt sich das As nicht entziehen (Liebig, A. **22**. 58). Da Sb durch den Zusatz von Sb_2S_3 wieder S-haltig werden kann, so ist schliesslich unter Zusatz von Na_2CO_3 und etwas $NaNO_3$, auch von Spiessglanzasche (siehe oben) nochmals zu schmelzen.

Reinigung von As. Sb, welches zur Darstellung therapeutischer Präparate dienen soll, muss ganz besonders von den schwer zu entfernenden Spuren von As befreit werden. Es gelingt dies nach Liebig (A. **19**. 22) bei Verwendung von Fe-haltigem Sb durch Schmelzen mit Sb_2S_3 und Na_2CO_3 (siehe oben), Trennen der Schlacke vom Regulus und zweimaliges Schmelzen desselben mit 1,5, resp. 1 Thl. Na_2CO_3; nach Bensch (A. **63**. 273) muss das rohe Sb unbedingt Fe-haltig sein; wenn dies nicht der Fall ist, so muss FeS zugesetzt werden, denn nur mit diesem zusammen geht As_2S_3 in die Schlacke. Umständlicher, aber absolut sicher ist das von Wöhler (A. **5**. 20) angegebene, von C. Meyer (A. **66**. 238) modifizirte Verfahren, As-haltiges Sb durch Glühen mit dem 1,5fachen Gewichte $NaNO_3$ und dem halben Gewichte Na_2CO_3, ohne dass die Masse ins Schmelzen kommt, zu Na_3AsO_4 und $NaSbO_3$ zu oxydiren, das llösl. As-Salz von dem fast unlösl. Sb-Salz durch Auswaschen mit H_2O zu trennen und das trockene $NaSbO_3$ mit dem halben Gewichte gereinigten Weinsteins zu reduziren, das K-haltige Sb schliesslich durch Behandeln mit H_2O unter Entwickelung von reinem H rein zu gewinnen; statt $NaNO_3$ darf nicht KNO_3 an-

gewendet werden (Meyer l. c.). Durch Weinstein und KNO_3 aus Sb_2S_3 erhaltenes As-haltiges Sb kann durch Schmelzen mit seinem halben Gewichte K_2CO_3, Ausgiessen, Schmelzen dieses Regulus mit 0,25 KNO_3, Ausgiessen, Schmelzen des zweiten Regulus mit 0,33 $HSbO_3$, Ausgiessen, und schliessliches Umschmelzen mit 0,33 K_2CO_3 frei von As erhalten werden (Martius, Kastn. Arch. **24**. 253); auch durch Schmelzen von 32 Thln. As-haltigem Sb mit 4 Thln. KNO_3, Schmelzen der so gewonnenen 30 Thle. Sb mit 3 Thln. KNO_3, Schmelzen der dabei erhaltenen 27 Thle. Sb mit 2 Thln. KNO_3 wird völlig As-freies Sb erhalten (Buchner, Repert. **44**. 246). Durch Reduktion von reinem Algarothpulver (siehe SbOCl) mit Kohle und Alkalikarbonat (Artus, J. pr. **8**. 127); durch Verkohlen von durch wiederholtes Umkryst. gereinigtem Brechweinstein, Oxydation der Kohle mit allmählich zugesetztem Salpeter, und schliessliche Entfernung des im Sb enthaltenen K durch Zusammenschmelzen mit etwas $HSbO_3$ (Capitaine, J. pr. **18**. 449); auch durch Glühen von reiner $HSbO_3$ in einem mit Russ ausgefütterten Tiegel (Dexter, ib.) wird ganz reines Sb gewonnen.

Eigenschaften. Silberweisses, sprödes Metall mit ausgesprochenem Metallglanz; langsam erstarrt grobblätterig, krystallinisch, rasch erstarrt körnig-blätterig; kryst. in stumpfen Rhomboëdern (Breithaupt, Schw. **52**. 169; Marx, ib. **59**. 211; Rose, P. A. **15**. 454; Elsner, J. pr. **20**. 71); isomorph mit Te und As; die Kryst. des natürlich vorkommenden Sb sind Kombinationen mehrerer Gestalten, auch Zwillinge. SG. 6,7006 (Karsten), 6,702 (Brisson), 6,712 (Hatchett), 6,715 bei 16° (Marchand und Scheerer, J. pr. **27**. 207), 6,725 bis 6,737 (Hérard, C. r. **107**. 420), 6,860 (Bergmann, Opusc. **3**. 164); nach Schröder (P. A. **106**. 226; **107**. 113) nur 6,697 im Vakuum; gegossenes Sb hat SG. 6,641 (Wertheim, P. A. Erg. **2**. 1); nicht sehr hart; sehr spröde, leicht zu pulvern. Der lineare Ausdehnungskoëffizient bei 40° nach der Rhomboëderaxe 0,00001692, normal zur Axe 0,00000882 (Fizeau, C. r. **68**. 1125); die kubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0 bis 100° ist 0,003161 (Matthiessen, P. A. **130**. 50), 0,0033 (Kopp). S. 432° (Dalton); 440° (Hérard l. c.); 513° (Guyton-Morveau); schmilzt um so leichter, je reiner es ist (Capitaine l. c.); beim Erstarren dehnt es sich nicht aus (Marx, Schw. **58**. 464). Bei starker Rothglut flüchtig; Sied. liegt zwischen 1090 und 1600° (Carnelley und Williams, Ch. N. **39**. 286), über 1300° (V. Meyer, B. **20**. 497). D. bei 1572° 10,74, bei 1640° 9,78 gefunden; berechnet für Sb_3 12,46, für Sb_2 8,31 (Biltz und V. Meyer, B. **22**. 725). Die spez. Wärme 0,0507 (Dulong und Petit), 0,0508 (Regnault), 0,0523 (Kopp, Spl. **3**. 290). Das Wärmeleitungsvermögen für vertikal gegossene Stangen 21,5, für horizontal gegossene 19,2; das elektrische Leitungsvermögen 4,29 bei 18,7°; sämmtliche Zahlen auf Ag = 100 bezogen. Ueber das Spectrum vergl. Thalén (A. ch. [4] **18**. 243) und Ciamician (Wien. Anz. **1880**. 138).

Ob ausser dem kryst. Sb auch eine amorphe Modifikation existirt, ist nicht gewiss. Wird $SbCl_3$ mit so viel H_2O versetzt, dass das sich ausscheidende Oxychlorid sich eben wieder löst, so wird durch Stücke von Al-Draht unter stürmischer Entwickelung von reinstem SbH_3 Sb als zartes, sammetschwarzes Pulver, anscheinend amorph ge-

fällt (Böttger, Jahrb. phys. Ver. Frankfurt **1878/79.** 16). Beim Erhitzen von Sb in einem Strome von N kondensirt sich an den kälteren Theilen des Apparates Sb als ein zartes, graues Pulver, welches aus kleinen, rosenkranzartig aneinander gereihten Kügelchen besteht, vom SG. 6,22, S. 614° und 98,7% Sb enthaltend (Hérard, C. r. **107.** 420).

Explosives Sb. Aus einer Lsg. von $SbCl_3$ in HCl vom SG. 1,12 wird durch einen schwachen, galvanischen Strom bei Benutzung von Sb als +Pol, von Cu- oder Pt-Draht als —Pol auf diesem silberglänzendes Sb abgeschieden, welches SG. nur 5,78 hat, durch Ritzen mit einem spitzen Körper zerspringt, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Abgabe eines weissen Dampfes explosionsartig zerstäubt (Gore, Ch. N. **8.** 281; Böttger, J. pr. **73.** 484); durch Biegen der Elektrode zum Herabfallen gebracht und in einer Schale mit dem Pistill kräftig zerrieben, verwandelt sich das pulverförmig abgeschiedene Sb unter ziemlich heftiger Detonation und Licht- und Wärmeentwickelung in kryst. Sb (Anonymus, D. **207.** 427). Es enthält 3 bis 5,8% $SbCl_3$; auch H, vielleicht in einer dem Graham'schen PdH_2 ähnlichen Form, da $K_6Fe_2(CN)_{12}$ in verd. Lsg. durch den Körper zu $K_4Fe(CN)_6$ reduzirt wird (Böttger, J. pr. **107.** 43); der Gehalt an $SbCl_3$ variirt von 6% bis über 20% (Gore l. c.); es enthält keinen occludirten H, sondern ist Sb, welches H_2O, HCl und 4,8 bis 7,9% $SbCl_3$ mechanisch eingeschlossen enthält; die Menge des $SbCl_3$ ist um so grösser, je konzentrirter die Lsg., je höher die T. und je geringer die Stromdichte ist (Pfeifer, A. **209.** 161). Unter H_2O von gewöhnlicher T. zerrieben, zerstäubt es nicht, gibt an H_2O auch kein $SbCl_3$ ab; unter H_2O von 75° zerspringt es unter starkem Zischen, das H_2O nimmt HCl auf und SbOCl scheidet sich als Trübung aus; trocken auf 200° erh. zerfällt es explosionsartig unter Entweichen von $SbCl_3$-Dämpfen (Gore l. c.). Aus $SbBr_3$ wird durch Elektrolyse ein ähnlicher, etwas lichter gefärbter, matter und weniger fester Körper erhalten; SG. 5,44; enthält 18 bis 20% $SbBr_3$; explodirt für sich erh. bei 160°; bei Berührung mit einem glühenden Drahte bei 121°, jedoch nur an den Berührungsstellen (Gore). Das aus SbJ_3 erhaltene Sb ist grauschuppig, SG. 5,2 bis 5,8; enthält ca. 22% HJ und SbJ_3; zersetzt sich bei 176°, jedoch unter geringerer Wärmeentwickelung (Gore).

Das AG. des Sb wurde von Berzelius zu 129, jedenfalls zu hoch gefunden; es ist 120,3 (Schneider, P. A. **98.** 293); 120,7 (Rose, J. pr. **68.** 115, 376; Weber, P. A. **98.** 455); 122 (Dumas, C. r. **46.** 951; Dexter, P. A. **100.** 563; Kessler, ib. **95.** 204; **113.** 134); die neueren Bestimmungen durch Analyse von $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3 ergaben 120 (Cooke, Sill. [3] **15.** 41, 99; Ch. N. **41.** 201); 122 (Kessler, B. **12.** 1044); die niedrigere Zahl scheint die richtige zu sein; vergl. Schneider (J. pr. [2] **22.** 131); aus dem elektrolytischen Aequivalent ergibt es sich zu 121 (Popper, A. **233.** 153). Meyer und Seubert berechneten es zu 119,6. MG. liegt für hohe T. zwischen Sb_3 und Sb_2; auf Sb_4 stimmende Zahlen, welche die Analogie mit P und As erwarten liesse, werden nicht beobachtet (Mensching und V. Meyer, B. **20.** 1833). W. 3 und 5, wie bei N, P, As.

Bei gewöhnlicher T. ist reines Sb an der Luft unveränderlich; K-haltiges, das mit Weinstein dargestellte, ist es gewöhnlich, ver-

liert bald seinen Glanz, zerfällt sogar in Stücke; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Sb_4O_6 unter Entwickelung eines dicken, weissen, geruchlosen Rauches; geschmolzenes Sb aus mässiger Höhe auf einen mit einem aufgebogenen Rande versehenen Bogen Papier ausgegossen, zertheilt sich in viele kleine, lebhaft hin- und herfahrende, mit lebhaftem Glanze verbrennende Kügelchen. Reines Sb zersetzt H_2O bei gewöhnlicher T. nicht, auch nicht bei Gegenwart von verd. H_2SO_4; K- und Na-haltiges entwickeln mit H_2O allein SbH_3; in Glühhitze zersetzt es den H_2O-Dampf unter Bildung von Sb_4O_6. In Cl verbrennt es, besonders fein gepulvertes und erwärmtes Sb, mit starker Lichtentwickelung zu $SbCl_5$; ebenso wirkt Königswasser mit vorwaltender HCl; mit Chloraten gemengt verpufft es beim Erhitzen wie durch Schlag. Verd. HCl ist ohne Wirkung, konz. verwandelt feingepulvertes Sb in der Wärme in $SbCl_3$. Br verhält sich wie Cl. Mit S verbindet es sich direkt; gibt mit SO_2 und H_2O im geschlossenen Rohre bei 200° krystallinisches Sb_2S_3; verd. und konz. H_2SO_4 wirken bei gewöhnlicher T. nicht ein, konz. gibt beim Erwärmen $Sb_2(SO_4)_3$; mit Alkalisulfaten geglüht gibt es $Sb_2S_3 + R_2S$, Sb_4O_6 und Antimoniate. HNO_3 oxydirt es je nach Konzentration und T. zu Sb_4O_6 oder Sb_2O_5; beim Erhitzen mit Alkalinitraten erfolgt Verpuffung und Bildung von Antimoniaten, mit P verbindet es sich direkt; auch aus Sb, P_2O_5 und Kohle bildet sich ein Phosphorantimon. As lässt sich in jedem Verhältniss damit legiren. Metalloxyde, wie PbO, HgO, MnO_2, oxydiren es beim Erhitzen.

Nachweis. Die Mehrzahl der Sb-Verbindungen löst sich nicht in H_2O, aber in HCl oder in HCl und Weinsäure, auch in Königswasser; durch überschüssige HNO_3 werden sie zumeist in unlösl., O-haltige Verbindungen übergeführt; durch Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 werden aus diesen lösl. K-Verbindungen, mit NaOH oder Na_2CO_3 unlösl. Na-Verbindungen erhalten. Aus lösl. Verbindungen des Sb_4O_6 oder ihm entsprechenden Halogenverbindungen fällen ätzende und kohlensaure Alkalien weisses, voluminöses Sb_4O_6, lösl. im überschüssigen KOH, NaOH, schwieriger lösl. in NH_3, in Alkalikarbonaten lösl. nur beim Erwärmen; bei Gegenwart von Weinsäure tritt durch Alkalien nur unvollständige Fällung ein. H_2S fällt orangerothes Sb_2S_3, lösl. in Schwefelalkalien, besonders Polysulfureten, auch in wässerigen Lsgn. von KOH und NaOH, wlösl. in NH_3, unlösl. in $(NH_4)_2CO_3$, $HKSO_3$; lösl. dagegen in kochender HCl. Zn fällt aus angesäuerten Sb-Lsgn. die Hauptmenge als schwarzes, pulveriges Metall aus, nur wenig geht in SbH_3 über; Verhalten desselben siehe dort; wird eine angesäuerte Sb-Lsg. auf Pt-Blech mit einem Zn-Korn zusammengebracht, so bildet sich ein auf dem Pt festhaftender schwarzer Fleck, der unlösl. in HCl, lösl. in HNO_3 ist. Aus Lsgn. der Halogenverbindungen fallen weisse oder gelbe, O und Halogen enthaltende Niederschläge. Sb_2O_5 oder ihm entsprechende Halogenverbindungen werden in höherer T. unter Abgabe von O resp. von Halogen zersetzt, gehen in Sb_2O_4, resp. niedrigere Halogenverbindungen über; aus Lsgn. der Sb_2O_5 fällt NaCl in kaltem H_2O fast unlösl. weisses $H_2Na_2Sb_2O_7$; beim Erwärmen mit HCl und KJ tritt Abscheidung von J nach: $Sb_2O_5 + 10KJ = 2SbJ_3 + 5K_2O + 4J$ ein; $SnCl_2$ reduzirt die Sb_2O_5 oder ihr entsprechende

Verbindungen, $FeSO_4$ nicht; H_2S fällt aus ihnen orangerothes Sb_2S_5, das sich wie Sb_2S_3 verhält; Zn und HCl geben metallisches Sb neben wenig SbH_3.

Anwendung. Zu Legirungen, von denen die mit Pb als Letternmetall, die mit Sn als Britanniametall von praktischer Wichtigkeit sind; zur Darstellung von Brechweinstein, von Sulfur auratum und anderen therapeutischen Mitteln. Ueber Sb-Metalle oder Antimonide siehe bei SbH_3.

Antimon und Wasserstoff.

Mit Sicherheit bekannt ist nur der dem NH_3, PH_3, AsH_3 entsprechende SbH_3. Sehr fraglich ist ein angeblicher fester Antimonwasserstoff, der dem festen P_4H_2 entsprechen würde. Bei der Elektrolyse einer konz. NH_4Cl-Lsg. unter Anwendung eines Sb-Drahtes als —Pol, eines Pt-Drahtes als +Pol scheiden sich unter lebhafter Gasentwickelung am —Pol schwarze Flocken ab, bei grösserer Stromstärke treten fortwährend kleine Explosionen ein, um so stärkere, je grösser die entwickelten Gasblasen sind; das Gas entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme (Ruhland, Schw. **15.** 418; Marchand, J. pr. **34.** 381); nach späteren Versuchen von Böttger (J. pr. **68.** 372) entstehen nur H, NH_3 und NCl_3. Durch Zerlegen von SbK_3 oder $SbNa_3$ mit H_2O bildet sich ein grauschwarzes, glänzendes Pulver, das durch Schlämmen und Ausziehen mit Weinsäure gereinigt, nach dem Trocknen graphitartig ist, durch Erhitzen auf 200° nur 0,1% H abgibt (Wiederhold, Ch. C. **1864.** 995); eine Verbindung Sb_4H_2 verlangt 0,4 % H.

Antimonwasserstoff.

SbH_3; MG. 122,60; 100 Thle. enthalten 97,55 Sb, 2,45 H.

Geschichtliches. Von L. Thompson (Phil. Mag. **10.** 353; auch J. pr. **11.** 369) 1837, fast gleichzeitig von Pfaff (P. A. **40.** 135) entdeckt, bis jetzt aber noch nicht frei von H erhalten.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von verd. HCl oder H_2SO_4 auf Sb-Legirungen; aus einer solchen von gleichen Theilen Sb und Zn sollte nach Thompson (l. c.) reiner, H-freier SbH_3 entstehen; bei Anwendung von 2 Thln. Sb und 3 Thln. Zn ein Gemenge mit höchstens 2 % H (Lassaigne, Journ. Chim. méd. **16.** 638; **17.** 440); durch Zersetzung einer Legirung von 1 Thl. Sb und 2 Thln. Zn mit verd. H_2SO_4 in Gegenwart von Sb_4O_6 (Capitaine, Journ. Pharm. **25.** 516) oder mit HCl (Vogel, J. pr. **13.** 57) entsteht viel H; aus gleichen Theilen Sb und Zn erfolgt die Entwickelung langsam, das Gas soll fast rein sein (Capitaine), bei 3 Thln. Sb und 2 Thln. Zn sehr langsam und hört bald auf (Lassaigne); aus K_3Sb mit HCl (Schiel, A. **104.** 223); aus konz. Lsg. von $SbCl_3$ mit Natriumamalgam (Humpert, Ch. C. **1865.** 863); aus in HCl gelöstem $SbCl_3$ mit Zn (Jones, Soc. 1876. **1.** 641) sollen an SbH_3 relativ reiche Gemenge

entstehen. In H entwickelnden Mischungen von Zn und verd. Säuren mit Sb_4O_6, Sb_2O_4, Sb_2O_5 wird nur ein kleiner Theil des Sb in SbH_3 verwandelt, die Hauptmenge bleibt zu schwarzem, pulverförmigem Sb reduzirt unverbunden (Jacquelain, C. r. **16**. 31); wird statt Zn Fe verwendet, so entsteht reiner H frei von SbH_3 (Dupasquier, C. r. **14**. 514); K_3Sb und H_2O geben gleichfalls nur H (Capitaine). Olszewski (M. **7**. 371) fand gelegentlich seiner Versuche über Kondensation des SbH_3, dass nach allen Methoden nur Gemenge von viel H und sehr wenig SbH_3 erhalten werden, weil SbH_3 schon in T. wenig höher als sein S. partiell in Sb und H zerfällt; nach Jones (l. c.) enthält ein an SbH_3 relativ reiches Gemenge höchstens 4% SbH_3; eine Analyse durch Bestimmung der Vol.-Zunahme durch durchschlagende elektrische Funken gelang nicht.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas (Capitaine); riecht eigenthümlich, dem AsH_3 ähnlich (Thompson); nicht knoblauchartig (Pfaff, P. A. **42**. 339); ekelerregend, schwach nach H_2S (Lassaigne); in H_2O wlösl., bei 10° ca. 4 bis 5 Vol. (Jones); zerfällt, längere Zeit damit in Berührung, in die beiden Elemente; das aus einem Marsh'schen Apparate entweichende Gasgemenge scheidet durch Abkühlen mit verflüssigtem C_2H_4 eine schneeartige Masse von festem SbH_3 ab; S. —91,5°; zwischen —65 und —56° tritt partieller Zerfall ein; eine genaue Bestimmung der Zersetzungs-T. gelang nicht (Olszewski l. c.). Die Bildungswärme für $(Sb + H_3) = -84,5$ Cal. (Berthelot und Petit, C. r. **108**. 546).

Beim Erhitzen ohne Vol.-Aenderung (wohl wegen des geringen Gehaltes an SbH_3) in H und Sb zerfallend (Lassaigne); die Dissociation erfolgt schon bei 150°; bei 208 bis 210° wird in einer Röhre alles Sb als dichter Spiegel ausgeschieden, während etwa damit gemengter AsH_3 völlig unzersetzt durchgeht (Brunn, B. **22**. 3202); beim Leiten durch eine an mehreren Stellen glühende Röhre wird unfern der Glühstellen ein schwarzer, sammetartiger Beschlag abgesetzt, der für sich erh. zu unter der Lupe kenntlichen Metallkügelchen zusammenschmilzt. Mit O oder Luft gemischt durch den Funken lebhaft verpuffend (Thompson); verbrennt in Luft aus feiner Spitze ausströmend mit blasser, bläulichgrüner Flamme unter Bildung eines dicken, weissen Rauches von Sb_4O_6 (Thompson); in die Flamme hineingehaltene Porzellanscherben bedecken sich mit Metallflecken, die schwarz, matt (Unterschied von As) sind; wird die Röhre einige Zoll vor der Ausströmungsöffnung zum Glühen erh., so sind die Flecken lebhaft metallisch glänzend (Pfaff l. c.). Mit H_2O zusammen tritt nach einigen Tagen Zersetzung ein unter Schwärzung des Sperrwassers durch metallisches Sb; die Zersetzung geht um so langsamer vor sich, je mehr H beigemengt ist (Pfaff); sie erfolgt schnell im Sonnenlicht (Lassaigne). Cl-Gas wirkt bei gewöhnlicher T. nur langsam ein unter Bildung von $SbCl_3$ und HCl (Vogel, J. pr. **13**. 57; Buchner, Repert. **63**. 250); durch den Funken verpufft ein Gemenge beider (Thompson); beim Durchleiten von SbH_3 durch Cl-Wasser tritt fast vollständige Zersetzung in SbOCl und HCl ein (Simon, P. A. **42**. 369). Br in wässeriger Lsg. wirkt ebenso, es wird alles Sb als SbOBr zurückgehalten (Simon). J in wässeriger Lsg. hält das meiste Sb zurück, bei längerem Durch-

leiten des Gases scheidet sich metallisches Sb ab, die Lsg. enthält keines (Simon). Mit S erfolgt bei 100° oder im Sonnenlicht Umsetzung nach: $2SbH_3 + 6S = Sb_2S_3 + 3H_2S$, die Reaktion ist sehr empfindlich (Jones, Ch. N. 33. 127); mit H_2S tritt Bildung von Sb_2S_3 bei Luftabschluss schon im Dunkeln, rascher im Lichte ein (Brunn, B. 22. 3202); durch H_2SO_4, auch sehr verd., wird es zersetzt (Brunn), konz. wirkt ebenso (Dragendorf, Fr. 5. 200). NH_3, auch konz. HNO_3, As_4O_6 in H_2O wirken nicht ein (Simon). Auf $SbCl_3$ wirkt es nach: $SbH_3 + SbCl_3 = 2Sb + 3HCl$ (R. Mahn, Jenaer Z. 5. 162, auch Z. 1869. 729). KOH, selbst in Lsg. vom SG. 1,25, zersetzt vollständig unter Abscheidung von Metall (Dragendorf l. c.), auch in sehr verd. Lsg. (Brunn l. c.); alkoholisches KOH und NaOH färben sich rascher als alkoholisches NH_3 braungelb, dann dunkelbraun, worauf Abscheidung braunschwarzer Flocken von Sb eintritt (Meissner und Hankel, J. pr. 25. 243); AsH_3 wird durch Alkalien nicht zersetzt. Cu_2Cl_2 in HCl-Lsg. absorbirt SbH_3 unter Bildung eines schwarzen Niederschlages (Riban, C. r. 88. 584); beim Leiten durch eine Lsg. von $CuSO_4$ wird nur wenig SbH_3 unter Fällung von schwarzem Kupferantimonid zersetzt (Simon). Beim Durchleiten durch Lsg. von $AgNO_3$ tritt vollständige Fällung des Sb ein nach: $SbH_3 + 3AgNO_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$; dem SbH_3 beigemengter AsH_3 wird ebenso vollständig in As_4O_6 übergeführt (Simon). Aus $HgCl_2$-Lsg. wird bei langsamem Durchleiten von SbH_3 ein erst weisser, dann grau, zuletzt schwarz werdender Niederschlag gefällt, der wahrscheinlich Sb_2Hg_3 ist (Simon). $AuCl_3$ wird gleichfalls zersetzt (Jacquelain, C. r. 16. 31). Alle Fällungen aus Metallsalz-Lsgn. enthalten wechselnde Mengen von Sb und dem betreffenden Metall, sind vermuthlich Verbindungen nach Art der NH_4-Salze (Bartels, Inaug.-Diss. Berlin 1889). Durch organische Radikale können alle 3 At. H ersetzt werden; auch sind Verbindungen der auf solche Weise entstehenden Antimonbasen Stibine mit RCl, RBr, RJ, Stiboniumverbindungen bekannt (Löwig, A. 97. 322).

Antimonmetalle haben ausgesprochen den Charakter von Legirungen und entstehen wie diese durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle mit Sb in beliebigen Verhältnissen; einige derselben enthalten die Elemente in bestimmten atomistischen Verhältnissen und können als wahre Verbindungen angesehen werden; sie bilden sich ferner durch Reduktion von Sb-O- oder Sb-S-Verbindungen bei Gegenwart der betreffenden Metalle oder durch Reduktion von Antimoniten und Antimoniaten; durch Fällung von Metallsalzen mit SbH_3 werden nur ausnahmsweise bestimmte Verbindungen erhalten (s. o. Bartels l. c.).

Nachweis. Durch Einbringen von Sb-O-Verbindungen, nicht Sulfiden, in einen H-Entwicklungsapparat wird ein kleiner Theil des Sb in SbH_3 übergeführt, der selbst in sehr geringen Mengen durch seine Dissociation in einer an mehreren Stellen glühenden Glasröhre und die hinter den Glühstellen sich absetzenden Sb-Spiegel, an den aus der bläulichen Flamme des verbrennenden Gases an kalten Porzellanscherben sich absetzenden Sb-Flecken, sowie durch seine Umsetzung mit $AgNO_3$-Lsg., aus der alles Sb als $SbAg_3$ gefällt wird, zu erkennen ist; Sb-Spiegel und Flecken sind in NaOCl unlösl., Unterschied von As; durch das Verhalten gegen $AgNO_3$ können beliebige Mengen von AsH_3 und SbH_3 quantitativ getrennt werden (vergl. bei AsH_3).

Antimon und Sauerstoff.

Mit Sicherheit bekannt sind: Sb_4O_6, Antimontrioxyd oder Antimonige Säure, das sich mit Säuren und Basen zu Salzen vereinigt, sowie Hydrate desselben; Sb_2O_4, Antimontetroxyd oder Antimonsaures Antimonoxyd, vielleicht ein selbständiges Oxyd oder Anhydrid; Sb_2O_5, Antimonpentoxyd, dem die Hydrate H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$ und $HSbO_3$ entsprechen. Fraglich ist die Existenz eines O-ärmeren Oxydes.

Antimonsuboxyd.

Sb_3O_2 (?).

Von Marchand (J. pr. **34**. 381) bei der Elektrolyse einer Lsg. von Brechweinstein $C_4H_4(SbO,K)O_6$ unter starker Gasentwicklung am +Pol als sammetschwarzes Pulver erhalten; nimmt unter dem Polierstahle Metallglanz an, zerfällt, wie andere Suboxyde, mit Säuren, auch mit Weinsäure, in Sb_4O_6 und Metall; ebenso beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Nach Böttger (J. pr. **68**. 372) bildet sich nach dem Verfahren von Marchand kein Suboxyd, sondern Antimonsäure. Das von Berzelius (Schw. **6**. 144 und **22**. 69) durch Oxydation von Sb an der Luft erhaltene Suboxyd ist nur ein Gemenge von Sb und Sb_4O_6 (Proust, Gehl. Ann. **5**. 543; Gilb. **25**. 186).

Antimontrioxyd.

Antimonoxyd. Antimonige Säure von Berzelius.
Unterantimonige Säure.

Sb_4O_6; MG. 574,16; 100 Thle. enthalten 83,32 Sb, 16,68 O.

Geschichtliches. War vielleicht schon den Alten als sogen. weiblicher Spiessglanz bekannt; die bei der Verbrennung von Sb entstehenden Flores antimonii kannte Basilius Valentinus; später wurde dieser Name sehr unbestimmt verwendet; das wenig Sb_2S_3 enthaltende Spiessglanzglas lehrte ebenfalls schon Basilius Valentinus darstellen (Kopp, Gesch. Bd. **4**. 107).

Vorkommen. Natürlich als rhombisches Weissspiessglanzerz oder Valentinit und als regulärer Senarmontit.

Darstellung. Durch Erhitzen von Sb bei Luftzutritt bis zur mässigen Rothglut erfolgt unter Verbrennung mit bläulichweisser Flamme Bildung von Sb_4O_6, das, in einem schiefliegenden Tiegel oder sonstigen dazu geeigneten Apparate dargestellt, in die kälteren Thle. als Krystallnadeln (Valentinit), mitunter auch in Octaëdern hineinsublimirt, die schon den Alchemisten bekannten Spiessglanzblumen, Flores antimonii,

Nix stibii bildet; gewöhnlich etwas Sb_2O_4-haltig. Durch Erhitzen von Sb in H_2O-Dampf bei starker Glühhitze unter Bildung von H und kryst. Sb_4O_6 (Berzelius, Schw. 6. 144; 22. 69; Regnault, A. ch. 62. 362). Durch Oxydation von geschmolzenem Sb mit PbO unter Bildung von Sb_4O_6 und Pb (Liebig, Handw. der reinen Chemie 1. 414). Durch Zersetzung von Sb_4O_6-Salzen mit H_2O oder wässerigen Lsgn. von Alkalien oder Alkalikarbonaten; aus 20 Thln. Algarotpulver durch Digestion mit 1 Thl. Na_2CO_3, frei von höheren Oxyden (H. Rose, P. A. 3. 441); durch Kochen von Sb mit H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2 und Bildung von $Sb_2(SO_4)_3$ Eindampfen zur Trockne und Behandeln mit H_2O in Kochhitze, danach mit Na_2CO_3; durch Oxydation von 1 Thl. fein gepulvertem Sb mit 4 Thln. HNO_3 vom SG. 1,2 und 8 Thln. H_2O in der Wärme, so lange Einwirkung stattfindet und Auswaschen des entstehenden weissen Rückstandes mit kochendem H_2O (H. Rose, P. A. 53. 161); das hierbei entstehende Produkt ist fast nie rein; weder eine bestimmte Konzentration der HNO_3, noch Einhaltung einer gewissen T. veranlassen ausschliessliche Bildung von basischem Nitrat; es bleibt entweder Sb unoxydirt oder es bildet sich Sb_2O_4, oder beides; durch Digestion von 1 Thl. Sb mit 2 Thln. HCl und HNO_3 und 4 Thln. H_2O erhält man nach dem Auswaschen mit H_2O 96,6% Sb_4O_6 (Brandes, N. Br. Arch. 21. 156). Durch Oxydation von 37 Thln. Sb mit 20 Thln. KNO_3 und 17 Thln. $HKSO_4$ in Glühhitze, Auskochen der Masse mit reinem H_2O, dann mit H_2SO_4-haltigem, zum Schlusse wieder mit reinem H_2O wird As-freies Sb_4O_6 erhalten; ein etwaiger Fe-Gehalt des Sb kann dabei nicht entfernt werden (Preuss, A. 31. 197). Durch Fällen einer Lsg. von 1 Thl. Brechweinstein in 10 Thln. H_2O mit NH_3 und kurzes Erhitzen des Niederschlages. Durch Glühen von Sb_2O_4 oder Sb_2O_5 mit einem Zwanzigstel bis einem Sechzehntel Sb_2S_3 (Berzelius l. c.).

Eigenschaften. Durch Sublimation erhalten, wie die natürlichen Arten des Sb_4O_6, entweder in rhombischen oder regulären Kryst.; letztere nur zuweilen sich bildend (Bonsdorff und Mitscherlich, P. A. 15. 453; Wöhler; H. Rose, P. A. 26. 180); beim Verbrennen von metallischem Sb, beim Rösten von Sb_2S_3, auf nassem Wege durch Erhitzen von SbOCl mit H_2O auf 150° (Debray) in rhombischen Kryst.; beim Sublimiren von Sb_4O_6 in dunkler Rothglut reguläre Kryst.; ist somit dimorph; nicht isodimorph mit As_4O_6, wofür es lange gegolten, da Valentinit und künstlich dargestelltes rhombisches Sb_4O_6 nicht isomorph mit Claudetit (Des Cloizeaux, C. r. 105. 96; Rinne, Z. deutsche geol. Ges. 42. 62). Auf nassem Wege dargestellt ein weisses, krystallinisches Pulver, auch Octaëder; aus der Lsg. von Sb_4O_6 in kochendem NaOH kryst. beim Erkalten in verschlossenen Gefässen Octaëder; bei der Zersetzung von kochender Lsg. von Brechweinstein mit NH_3, NaOH, KOH, jedoch nicht im Ueberschuss, mikroskopische Octaëder; der aus $SbCl_3$ mit Alkalien oder Alkalikarbonaten entstehende flockige Niederschlag geht beim Waschen mit H_2O und beim Trocknen in Octaëder über; wird $SbCl_3$ umgekehrt zu kochender Lsg. von Na_2CO_3 zugesetzt, so entstehen rhombische Kryst. (Mitscherlich, J. pr. 19. 455). SG. des rhombischen 5,6, des regulären 5,22 bis 5,33. Beim Erhitzen gelb werdend, nach dem Abkühlen wieder weiss; schmilzt in

dunkler Rothglut, erstarrt zur krystallinischen, asbestartigen, seidenglänzenden Masse; in höherer T. sublimirbar; an der Luft erh. in Sb_2O_4 übergehend. D. bei 1560° 19,60 und 19,98, berechnet für Sb_4O_6 19,19 (V. Meyer und C. Meyer, B. **12**. 1282). Spez. Wärme des geschmolzenen 0,0901 (Regnault). Bei der Umwandlung von rhombischem in reguläres Sb_4O_6 werden für Sb_2O_3 +0,6 Cal. produzirt (Guntz, C. r. **98**. 303). Fast unlösl. in H_2O, unlösl. in H_2SO_4 und HNO_3, lösl. in HCl, Weinsäure, KOH und NaOH.

Sb_4O_6 wird durch H leicht zu Sb reduzirt (Liebig); scheidet mit KJ und HCl kein J ab; erfolgt durch Schütteln mit CS_2 erkennbare Abscheidung von J nach: $Sb_2O_5 + 10KJ + 10HCl = 2SbJ_3 + 10KCl + 4J + 5H_2O$ (Bunsen), so ist es Sb_2O_5-haltig; mit S erh. reagirt es nach: $Sb_4O_6 + 9S = 2Sb_2S_3 + 3SO_2$ (Proust, Gehl. A. **5**. 543); durch $(NH_4)_2S$ in Mineralkermes übergehend (Berzelius); beim Kochen mit S und NaOH entstehen Na_3SbS_4 und $NaSbO_3$ (Mitscherlich l. c.); PCl_3 gibt zuerst Sb, durch welches weiterhin P frei gemacht wird (Michaelis, J. pr. [2] **4**. 449); durch Kohle leichter reduzirbar als Sb_2O_4 und Sb_2O_5 (Berzelius); durch CO in Glühhitze (Gmelin); gibt mit KCN beim Schmelzen Metall und KCON (Liebig); durch K erfolgt Reduktion schon bei schwachem Erhitzen unter Feuererscheinung (Berzelius). Verhält sich Säuren gegenüber wie eine Base, gegen Basen wie eine Säure; gibt in beiden Fällen Salze.

Hydrate des Antimontrioxydes.

Orthoantimonige Säure $Sb(OH)_3$ bildet sich bei der Zersetzung der Antimontartarsäure $C_4H_5(SbO)O_6$ mit H_2SO_4 in Kochhitze als feines, weisses Pulver, das bei 100° getrocknet $Sb(OH)_3$ ist; nicht ganz rein bei der Zersetzung von Brechweinstein mit H_2SO_4 oder HNO_3 zu erhalten nach: $C_4H_4K(SbO)O_6 + HNO_3 + 2H_2O = Sb(OH)_3 + C_4H_6O_6 + KNO_3$ (Clarke und Stallo, B. **13**. 1792).

Pyroantimonige Säure $Sb_2O(OH)_4$ bildet sich durch Zusatz von $CuSO_4$ zu einer Lsg. von Sb_2S_3 in KOH, bis durch Säuren nicht mehr orangefarbenes Sb_2S_3, sondern ein weisser Niederschlag entsteht; nach dem Filtriren wird mit Essigsäure weisses $Sb_2O(OH)_4$ gefällt, das beim mässigen Erwärmen in Sb_2O_3 (resp. Sb_4O_6) übergeht (Fresenius; Schaffner, A. **51**. 182).

Metantimonige Säure SbO(OH) in freier Form nicht bekannt; die aus kochender Natronlauge sich abscheidenden Kryst. sind nicht Sb_4O_6, sondern eines der beiden Salze: $NaSbO_2 + 3H_2O$ und $NaSbO_2 + 2HSbO_2$; das erste, farblose, glänzende, octaëdrische Kryst. vom SG. 2,86, ist schwerlösl. in kochendem H_2O, beim Abkühlen fast vollständig sich wieder abscheidend, reagirt neutral, fällt Lsgn. von Pb, Cu, Ag, Hg_2O und Fe_2O_3-Salzen; das saure Salz kryst. nur aus sehr konz. alkalischen Lsgn. in grossen Kryst. vom SG. 5,05, fast unlösl. in H_2O (Terreil, A. ch. [4] **7**. 380); K-Salze kryst. nicht.

Salze des Antimontrioxydes.

Sb_4O_6 verbindet sich auch mit Säuren zu Salzen, in denen der H der Oxysäuren durch Sb oder durch SbO, Antimonyl von Péligot (A. ch. [3] 20. 283), ersetzt ist; von den unorganischen Oxysäuren sind nur wenige, zumeist sehr unbeständige, bekannt; die organischen Säuren, besonders Weinsäure, Citronensäure, geben sehr beständige Doppelsalze, von denen das $C_4H_4K(SbO)O_6$, der Brechweinstein, das bekannteste ist; die Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren, $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3, werden unter den Verbindungen mit den Halogenen besprochen.

Salz mit SO_2 durch Digestion von Sb_4O_6 mit SO_2 oder beim Einleiten von SO_2 in HCl-Lsg. von $SbCl_3$ als in H_2O unlösl. weisser Körper (Berzelius).

Salze mit H_2SO_4. Es existiren jedenfalls mehrere Salze; den älteren Angaben von Brandes, Preuss (vergl. bei Sb_4O_6), Péligot zufolge verbinden sich 2 Mol. Sb_2O_3 mit 1 Mol. SO_3, 1 Mol. Sb_2O_3 mit 1, 2, 3 und 4 Mol. SO_3; nach Adie (Ch. N. **61**. 58) fallen die Zusammensetzungen zwischen $7Sb_2O_3.2SO_3$ und $Sb_2O_3.9SO_3$, was sicher auf Gemenge von einzelnen Salzen mit Sb_2O_3, vielleicht Mol.-Verbindungen mit H_2SO_4 schliessen lässt, da auch 2 bis 16 Mol. H_2O nachgewiesen sind.

$Sb_2(SO_4)_3$, neutrales Sulfat durch Lösen des beim Erhitzen von Sb mit konz. H_2SO_4 entstehenden weissen Rückstandes in überschüssiger H_2SO_4 in kleinen Nadeln kryst. (Brandes); durch Abdampfen der Lsg. von Sb_4O_6 in mässig konz. H_2SO_4 in langen, seideglänzenden Nadeln (Schultz-Sellac, B. **4**. 13); an trockener Luft beständig; zerfällt durch H_2O je nach T. in ein basisches Salz oder fast reines Sb_4O_6, gibt beim Glühen SO_3 (Bussy; Schultz-Sellac), SO_2 und O (Gay-Lussac) neben sublimirendem Sb_4O_6 (Bucholz) beim Glühen im H-Strome Sb, Sb_4O_6 und Sb_2S_3 (Arfvedson, P. A. **1**. 24).

$Sb_2O_3.4SO_3$, saures Sulfat aus Algarotpulver mit heisser H_2SO_4 und Aufsaugen der anhängenden H_2SO_4 durch Thonplatten; nadelförmige Kryst. (Péligot).

$(SbO)_2SO_4$, basisches Sulfat auf Sb, neutrales Sulfat auf SbO bezogen; durch Lösen von 1 Thl. des beim Erhitzen von Sb mit konz. H_2SO_4 entstehenden weissen Rückstandes in 2 Thln. H_2O und der zur Lsg. ausreichenden Menge von H_2SO_4 und Fällen der Lsg. mit H_2O (Brandes); auch aus Sb_4O_6 mit rauchender H_2SO_4 und Trocknen der entstehenden Kryst. auf Thonplatten (Péligot).

$5Sb_2O_3.2SO_3 + 7H_2O$, basisches Salz; aus Sb_2S_3 und konz. H_2SO_4 entsteht ein sehr hygroskopisches, an der Luft zerfliessliches Salz, aus dem nach längerer Zeit bei 12 bis 17° sich luftbeständige, mit H_2O sich stark erh. Kryst. dieses basischen Sulfates abscheiden (Hensgen, R. **4**. 399).

Salz mit HNO_3. Durch konz. HNO_3 erfolgt Oxydation von Sb in der Kälte, durch verd. erst in der Wärme, daneben Bildung von $(NH_4)NO_3$; die überschüssige Säure enthält nur wenig gelöstes Sb, und scheidet kleine Kryst. ab; die Hauptmenge des Sb_4O_6 verbindet sich mit HNO_3 zu einem weissen krystallinischen Pulver; dasselbe bildet sich auch aus

Sb_4O_6 und heisser HNO_3, beim Lösen von Sb_4O_6 in kalter, rauchender HNO_3 und fällt daraus auf Zusatz von H_2O in perlglänzenden kleinen Kryst. (Péligot l. c.); gibt an H_2O, auch an kaltes, bei fortgesetzter Behandlung damit alle HNO_3 ab unter Zurücklassung von Sb_4O_6 (Bucholz, Taschenb. **1806**. 89; Berzelius); geht durch gelindes Erhitzen in Sb_2O_5, beim Glühen in Sb_2O_4 über.

Antimontetroxyd.

Antimonige Säure. Unterantimonsäure.
Antimonsaures Antimonoxyd.

Sb_2O_4; MG. 303,04; 100 Thle. enthalten 78,93 Sb, 21,07 O.

Geschichtliches. Unreines, Sb_2S_3 enthaltendes Sb_2O_4 scheint durch Rösten von Spiessglanz schon zu Zeiten von Dioscorides und Plinius bekannt gewesen zu sein; Basilius Valentinus gab die erste genaue Vorschrift zur Darstellung (Kopp, Gesch. Bd. 4. 107).

Vorkommen. Als Zersetzungsprodukte von Antimonglanz sind H_2O-haltige, im wesentlichen aus Sb_2O_4 bestehende Mineralien, der Antimonocker und Stiblith, zum Theil in Pseudomorphosen nach Antimonglanz, zum Theil derb, eingesprengt bekannt. Das Ca-Salz findet sich natürlich als Romein, das Hg-Salz als Ammiolith.

Bildung und Darstellung. Beim längeren Erhitzen von Sb, auch Sb_2S_3 an der Luft; beim Erhitzen von fein vertheiltem Sb_4O_6 unter Verglimmen wie Zunder (Berzelius); beim Glühen des Nitrats von Sb_4O_6; beim Glühen von Sb_2O_5 (Berzelius). Die durch möglichst vollständiges Rösten von Sb_2S_3 dargestellte Spiessglanzasche enthält im wesentlichen Sb_2O_4 neben etwas Sb_2S_3.

Eigenschaften. Weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, nach dem Abkühlen wieder weisses Pulver; nicht schmelzbar, nicht flüchtig, SG. 6,6952 (Karsten), in H_2O unlösl., röthet befeuchtet Lackmuspapier (H. Rose); in Säuren fast unlösl., konz. HCl löst etwas Sb_2O_4. Sb_2O_4 gibt mit Jodiden beim mässigen Erhitzen J und Verbindungen von Sb_4O_6 mit Alkalien (Capitaine, Journ. Pharm. 25. 516); mit S beim Erhitzen SO_2 und Sb_2S_3 nach: $Sb_2O_4 + 5S = Sb_2S_3 + 2SO_2$ (Proust, Gehl. Ann. 5. 543); mit Sb_2S_3 reagirt es nach: $9Sb_2O_4 + Sb_2S_3 = 5Sb_4O_6 + 3SO_2$; mit mehr Sb_2S_3 entsteht $Sb_2O_3.2Sb_2S_3$; in KHS lösl. beim Kochen unter Bildung von Sb_2S_4, das vielleicht ein Gemenge von Sb_2S_3 und Sb_2S_5 ist (Berzelius); fein gepulvertes Sb reduzirt es in Glühhitze nach: $3Sb_2O_4 + 2Sb = 2Sb_4O_6$ (Proust); durch Kohle (Berzelius), KCN (Liebig) wird es zu Sb reduzirt, daneben entsteht KCON; K und Na reduziren beim schwachen Erhitzen unter Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard). Beim Zusammenschmelzen mit Alkalien oder Karbonaten, aus diesen CO_2 freimachend, bildet es Salze, denen kochendes H_2O $KSbO_2$ neben wenig $KSbO_3$ unter Zurücklassung der Hauptmenge des letzteren entzieht; die alkalische

Lsg. der Salze zeigt gleichzeitig die Reaktionen von Sb_4O_6 und Sb_2O_5; aus der mit HCl übersättigten Lsg. fällt H_2O zuerst Sb_4O_6, später erst Sb_2O_5; die Salze können somit als Derivate von $Sb_2O_3 . Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4$ angesehen werden.

Hydrat von Sb_2O_4 entsteht bei Zusatz von Säure zu in H_2O gelöstem $K_2Sb_2O_5$ als weisse, in H_2O unlösl. Flocken; nach langem Auswaschen noch sauer reagirend; gibt beim Erhitzen die der Formel $H_2Sb_2O_5 = Sb_2O_4 . H_2O$ entsprechende Menge H_2O (Berzelius). Das Salz $K_2Sb_2O_5$ bleibt beim Ausziehen der Schmelze von Sb_2O_4 mit KOH oder K_2CO_3 mit kaltem H_2O als in diesem unlösl., in heissem H_2O lösl. weisse Masse zurück; aus der Lsg. fällt wenig HCl $K_2O(Sb_2O_4)_2$ (Berzelius). Hiernach wäre Sb_2O_4 vielleicht als selbständiges Oxyd anzusehen und als Unterantimonsäure zu bezeichnen. Ueber das Ca- und das Hg-Salz s. o. bei Vorkommen.

Antimonpentoxyd.

Antimonsäue. Antimonsäureanhydrid.

Sb_2O_5; MG. 319,00; 100 Thle. enthalten 74,98 Sb, 25,02 O.

Geschichtliches. Das saure K-Salz wurde zuerst von Basilius Valentinus durch Verpuffung von Sb mit KNO_3 dargestellt, das Hydrat $HSbO_3$ von Kerkring 1665; der Name Antimonsäure rührt von Berzelius 1812 her (Kopp, Gesch. Bd. 4. 108).

Darstellung. Bei wiederholtem Abdampfen von Sb mit HNO_3 und Erhitzen bis zur Verflüchtigung des Säureüberschusses, jedoch unter Vermeidung von Glühhitze (Berzelius, Schw. 6. 144; 22. 69). Durch Fällung mit Zn erhaltenes, fein vertheiltes Sb soll mit verd. HNO_3 schon vollständig oxydirt werden (Bourson, A. ch. 70. 110); es findet zwar lebhafte Einwirkung statt, die vollständige Oxydation erfolgt aber nur bei wiederholtem Eindampfen mit frischer HNO_3 bis zur Trockne (H. Rose, P. A. 3. 441). Durch Verpuffen von Sb mit KNO_3 und Auslaugen der Masse; durch Erhitzen von Sb mit rothem HgO, bis die anfänglich grüne Masse gelb geworden ist (Berzelius). Durch Abdampfen von $SbCl_3$ mit HNO_3 bis zur Trockne (Berzelius). Durch Erhitzen von $HSbO_3$ bis nicht ganz zur Glühhitze (Berzelius); auf 275° (Geuther, J. pr. [2] 4. 438); durch Glühen, schon bei 300° (Geuther), wird Sb_2O_4 erhalten.

Eigenschaften. Blass citronengelbes, beim Erhitzen sich vorübergehend dunkler färbendes, geschmackloses Pulver, SG. 6,525 (Boullay), röthet befeuchtetes Lackmuspapier (Berzelius); nicht schmelzbar, verliert in hoher T. O und gibt Sb_2O_4 (Berzelius); beim Glühen in einem Cl-Strome $SbCl_3$ und Sb_4O_6 gebend; in HCl langsam lösl., bei Anwesenheit von KJ unter Abscheidung von J; mit NH_4Cl geglüht vollständig flüchtig; mit wenig S erh. reagirt es nach: $Sb_2O_5 + S = Sb_2O_3 + SO_2$, mit mehr S nach: $2Sb_2O_5 + 11S = 2Sb_2S_3 + 5SO_2$ (Rammelsberg, P. A. 52. 241); gibt beim Glühen mit PbS, CuS,

Ag_2S Sb_4O_6 und SO_2 (Rammelsberg); von KHS wird es zu K_3SbS_4 gelöst (Berzelius); in HNO_3 unlösl.; PCl_3 reagirt bei 160° nach: $Sb_2O_5 + 2PCl_3 = 2SbCl_3 + P_2O_5$ (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449); in konz. Kalilauge wlösl.; aus schmelzenden Alkalikarbonaten entwickelt es CO_2; NH_3-haltige Lsg. von $AgNO_3$ wird nicht reduzirt, Unterschied von Sb_4O_6.

Orthoantimonsäure.

H_3SbO_4 oder $O = Sb(OH)_3$; MG. 186,44; 100 Theile enthalten 85,55 Sb_2O_5, 14,45 H_2O.

Bildung. Durch Zersetzung des K-Salzes mit HNO_3, Waschen des Niederschlages mit H_2O bis zum Aufhören der sauren Reaktion und langes Trocknen an der Luft (Geuther, J. pr. [2] 4. 438); durch Zersetzung von $SbCl_5$ mit H_2O entsteht $H_3SbO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, das über H_2SO_4 getrocknet zu H_3SbO_4 wird (Daubrawa, A. 186. 110; Conrad, Ch. N. 40. 198; vergl. auch Frémy bei $H_4Sb_2O_7$).

Eigenschaften. Feines, weisses Pulver; in H_2O wlösl., in KOH llösl., in NaOH unlösl.; bei 175° in $HSbO_3$, bei 275° in Sb_2O_5 übergehend (Geuther); die Bildungswärme für $(Sb^2, O^5, 3H^2O) = 228780$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 243).

Die Salze der Antimonsäure (Antimoniate) würden sich zumeist als Salze dieser Orthosäure betrachten lassen; mit Rücksicht auf die H_2O-Gehalte ergeben sich jedoch unter Annahme von Salzen der Pyrosäure einfachere Formeln (Beilstein und v. Bläse, Ch. C. 1889. 803); die Salze mit Al und Fe_2O_3 sind auf die Orthosäure zu beziehen (Fr. Ebel, Diss. Berlin. 1890; Ch. C. 1891, II. 415), die übrigen zum Theil auf die Pyro-, die meisten auf die Metasäure; ihr H_2O-Gehalt ist von der T. abhängig, bei der die Fällung erfolgt; durch HCl werden die meisten gelöst, durch HNO_3 wird zumeist H_3SbO_4 als weisser Niederschlag gefällt (Ebel l. c.); Aether derselben nicht darstellbar (Beilstein und v. Bläse l. c.).

Pyroantimonsäure.

Metantimonsäure von Frémy.

$H_4Sb_2O_7$ oder $Sb_2O_3(OH)_4$; MG. 354,92; 100 Thle. enthalten 89,88 Sb_2O_5, 10,12 H_2O.

Bildung. Durch Zersetzung von $SbCl_5$ mit H_2O als weisser Niederschlag von der Formel $H_4Sb_2O_7 + 2H_2O$ (Frémy, A. Ch. [3] 12. 316, 357; 22. 404; J. pr. 43. 293; 45. 209); beim Trocknen über H_2SO_4 ist sie $H_4Sb_2O_7 + H_2O = 2H_3SbO_4$, nach dem Trocknen bei 100° $H_4Sb_2O_7$ (Conrad l. c.).

Eigenschaften. Weisser, pulveriger Körper; wenig beständig; bei 200° oder längerem Aufbewahren unter H_2O in $HSbO_3$ übergehend; in Säuren, auch in H_2O und wässerigem NH_3 leichter lösl. als $HSbO_3$ (Frémy l. c.); wird unter Glühhitze in Sb_2O_5 verwandelt (Berzelius). Gibt analog der $H_4P_2O_7$ zwei Reihen von Salzen $H_2R_2Sb_2O_7$ und $R_4Sb_2O_7$,

von denen die Alkalisalze zum Theil krystallisirbar; das Na-Salz $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ fast unlösl. in kaltem, wlösl. in heissem H_2O, wenn frei von Krystallwasser ganz unlösl. in H_2O; die übrigen unlösl. Niederschläge (Frémy); die Existenz der neutralen Salze $R_4Sb_2O_7$ mit Alkalien ist fraglich (Knorre und Olschewsky, B. 18. 2353; 20. 3044); mit Ausnahme der Salze mit Alkalien sind die übrigen auf die Metasäure zu beziehen (Beilstein und Bläse; Ebel l. c.); in Lsgn. scheinen zwei verschiedene Säuren enthalten zu sein (Knorre und Olschewsky).

Metantimonsäure.

Antimonsäurehydrat von Berzelius.

$HSbO_3$ oder $SbO_2(OH)$; MG. 168,46; 100 Thle. enthalten 94,67 Sb_2O_5, 5,33 H_2O.

Bildung. Entsteht in der Form des K-Salzes beim Verpuffen von 1 Thl. Sb oder Sb_2S_3 mit 4 Thln. KNO_3 im glühenden Tiegel und nachfolgendem stärkeren Erhitzen; durch Auskochen der gepulverten Masse mit H_2O, Fällen der Lsg. mit HNO_3 und Auswaschen des Niederschlages mit H_2O (Berzelius); durch Erhitzen von H_3SbO_4 auf 175° (Geuther).

Eigenschaften. Zartes, weisses Pulver; lufttrocken $HSbO_3 + H_2O$, über H_2SO_4 getrocknet $HSbO_3$; wlösl. in H_2O, röthet Lackmus, löst sich langsam in konz. HCl, daraus durch nicht zu viel H_2O fällbar, wird durch überschüssiges H_2O unlösl.; bei Zusatz von viel H_2O auf einmal entsteht keine Fällung; in NH_3 ist es in der Kälte unlösl., in KOH lösl., in T. über 200° in Sb_2O_5 übergehend (Berzelius, Geuther). Einbasische Säure; gibt auch saure Salze $RSbO_3 + Sb_2O_5$ (Berzelius); dieselben entstehen am leichtesten auf trockenem Wege durch Glühen von Sb oder Sb_4O_6 mit KNO_3, von Sb_2O_5 mit Alkalikarbonaten; die meisten sind in H_2O unlösl. oder wlösl., auch die Alkalisalze, aus denen die anderen durch Doppelzersetzung erhalten werden; in HCl sind sie zumeist vollständig lösl. Ueber Salze vergl. auch H_3SbO_4 und $H_4Sb_2O_7$.

Antimon und die Halogene.

Mit Ausnahme von $SbBr_5$ sind alle von $\overset{III}{Sb}$ und $\overset{V}{Sb}$ sich ableitenden Verbindungen, ferner Oxyhalogen- und Sulfohalogenverbindungen bekannt.

Antimontrichlorid.

Dreifach-Chlorantimon. Spiessglanzbutter.
Butyrum Antimonii.

$SbCl_3$; MG. 225,71; 100 Thle. enthalten 52,99 Sb, 47,01 Cl.

Geschichtliches. Von Basilius Valentinus durch Dest. von Sb_2S_3 mit $HgCl_2$, mit Salz und Töpferthon, auch mit HCl dargestellt

und Butyrum antimonii genannt; aus Sb_2S_3 mit NaCl und H_2SO_4 oder Sb_4O_6 und HCl von Glauber 1648 bereitet.

Bildung und Darstellung. Durch Erhitzen von Sb im Ueberschuss mit Cl; von Sb_2S_3 mit Cl und Trennung des gebildeten S_2Cl_2 in mässiger Wärme (H. Rose, P. A. 3. 441); dabei entsteht in Folge der Affinität der beiden Produkte zu einander kein $SbCl_5$ (Mitscherlich, J. pr. 19. 455). Durch Dest. von 3 Thln. Sb mit 8 Thln. $HgCl_2$ nach: $2Sb + 3HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3Hg$ (Basilius Valentinus); von 1 Thl. Sb mit 3 Thln. AgCl (Malouin). Durch Dest. von 2 Thln. Sb_2S_3 mit fünf oder etwas weniger Theilen $HgCl_2$ nach: $Sb_2S_3 + 3HgCl_2 = 2SbCl_3 + 3HgS$. Durch fraktionirte Dest. einer Lsg. von Sb in HCl und HNO_3 oder von Sb_4O_6, Sb_2S_3 in HCl, wobei zuerst H_2O und HCl, bei höherer T., wenn der Rückstand butterartig geworden ist, $SbCl_3$ übergehen; 1 Thl. Sb ist in 4 Thln. HCl und 1 Thl. allmählig zuzusetzender HNO_3 zu lösen (Robiquet, A. ch. 4. 165); 1 Thl. Sb_2S_3 mit 3 Thln. HCl vom SG. 1,2 und 0,5 Thl. HNO_3 vom SG. 1,55 zu dest. (Göbel, Br. Arch. 2. 216); ähnliche Vorschriften siehe bei Brandes (Repert. 11. 289), Geiger und Reimann (Mag. Pharm. 17; 126); Liebig (Handw. d. reinen Chem. 1. 414) löst 1 Thl. Sb_2S_3 in 3 Thln. heisser, käuflicher HCl, verdampft die dekantirte Lsg., bis ein Tropfen auf Metall erstarrt, und dest. sodann aus einer Retorte. Durch Dest. von $Sb_2(SO_4)_3$ oder Materialien, die solches geben, mit NaCl (Berzelius; Glauber und Becher). Durch die Dest. werden auch die im angewendeten Sb oder Sb_2S_3 enthaltenen fremden Metalle wie Pb und Cu, entfernt; Fe geht als Fe_2Cl_6 stets mit über; bei der Darstellung aus Sb_2S_3 und HCl wird durch den sich entwickelnden H_2S beim Eindampfen As_2S_3 ausgeschieden, und die durch Dekantation davon getrennte Lsg. gibt bei der Dest. ein As-freies $SbCl_3$ (Laroque, Pharm. Centralbl. 1849. 654). Ueber einen Apparat zur Darstellung und Sublimation von $SbCl_3$ vergl. Hensgen (R. 1891. 301).

Eigenschaften. Farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse; durch Verdunsten der Lsg. in CS_2 oder Ae., auch durch partielles Erstarrenlassen von geschmolzenem und Abgiessen des flüss. gebliebenen in messbaren, rhombischen Kryst. zu erhalten (Cooke, Proc. Am. Acad. 13. 1; Sabanejew, Z. [2] 7. 204); SG. 3,064 bei 26°, 2,676 bei 73,2° (Kopp, A. 95. 318); S. 72° (Capitaine, Journ. Pharm. 25. 516); 73,2° (Kopp); schmilzt zum farblosen oder gelblichen Oele; Sied. 197,8° (Davy), 218° unkorr., 223° korr. (Capitaine); D. 8,1 bei 747,1 mm (Cooke); 7,96 (Worcester, Proc. Am. Acad. 1883; Beibl. 8. 91); berechnet für $SbCl_3$ 7,85. Die Bildungswärme für (Sb, Cl^3) 91390 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 334); für $SbCl_3$ fest $= 91,4$ Cal. (Berthelot, C. r. 102. 22); für $Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$ 47,24 Cal. (Guntz, C. r. 98. 512).

$SbCl_3$ zieht an feuchter Luft allmählich H_2O an und zerfliesst; wird durch mehr H_2O unter Abscheidung von Algarotpulver zersetzt (Brandes, Schw. 51. 437); löst sich bei Gegenwart von HCl zur klaren Flüss. (H. Rose, P. A. 55. 551); wird bei Gegenwart von Weinsäure durch H_2O nicht zersetzt. Gibt mit Alk. auf 150° erh. neben HCl und C_2H_5Cl $Sb_2O_2Cl_2 + Sb_2O_3$ (Schäffer, A. 152. 314),

wird durch Cl in $SbCl_5$ verwandelt. Bildet mit HCl eine kryst., durch H_2O zersetzbare Verbindung (Ditte, C. r. 91. 986); beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine bei 0° ges. Lsg. von $SbCl_3$ bilden sich nach längerem Stehen Kryst. von $2SbCl_3.HCl.2H_2O$, die bei 16° unter Entwickelung von HCl schmelzen (Engel, C. r. 106. 1797). Bei der Dest. mit S wird es unter Bildung von Sb_2S_3 und $SbCl_5$(?) zersetzt (Vogel, Schw. 21. 70); durch H_2SO_4 in der Kälte nicht verändert, gibt in der Hitze unter Entwickelung von HCl $Sb_2(SO_4)_3$ (Vogel l. c.). Verbindet sich mit NH_3 zu einer, beim Erwärmen dissociirenden Verbindung $SbCl_3.NH_3$ (H. Rose), zerfällt mit HNO_3 beim Erwärmen in Cl und Sb_2O_5. Sb_4O_6 und Sb_2S_3 werden beim Sieden unter Bildung von Oxychlorid resp. Sulfochlorid gelöst (Schneider, P. A. 108. 407). Beim Erhitzen mit KCNS entstehen CS_2, Sb_2S_4 und Mellonkalium (Liebig).

$SbCl_3$ vereinigt sich mit Chloriden der Alkalien zu Verbindungen: $SbCl_3.3KCl$; $SbCl_3.2KCl$; $SbCl_3.3NaCl$; die Lsg. in konz. NaCl ist vollständig neutral (Causse, C. r. 113. 1042); die von Godeffroy (B. 1874. 375 und 1875. 9) angeblich erhaltenen Salze $SbCl_3.CsCl$ und $SbCl_3.6CsCl$ existiren nicht, sondern nur $2SbCl_3.3CsCl$; ebenso existirt das $SbCl_3.6RbCl$ Godeffroy's nicht, sondern $SbCl_3.RbCl$ und $7SbCl_3.16RbCl$ oder wahrscheinlicher $10SbCl_3.23RbCl$ (Saunders, Am. 14. 152); ferner die Salze $SbCl_3.3NH_4Cl$ und $SbCl_3.2NH_4Cl$; $SbCl_3.BaCl_2$; ähnliche Salze sind auch mit $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ dargestellt; auch mit Bromiden verbindet es sich und gibt z. B. $SbCl_3.3KBr$, das auch aus $SbBr_3$ und KCl entsteht (Atkinson, Ch. N. 47. 175).

Anwendung. Festes $SbCl_3$ oder die durch Kochen von Sb_2S_3 mit HCl darstellbare Lsg. desselben, flüss. Spiessglanzbutter, Butyrum antimonii liquidum, Cauterum antimoniale, findet als Aetzmittel medizinische Verwendung; in Verbindung mit NaCl oder $MgCl_2$ als Beize für Baumwolle (Watson, D. 263. 577).

Antimonpentachlorid.

Fünffach-Chlorantimon. Antimonperchlorid.

$SbCl_5$; MG. 296,45; 100 Thle. enthalten 40,34 Sb, 59,66 Cl.

Geschichtliches. Von H. Rose (P. A. 3. 441) 1835 entdeckt.

Bildung und Darstellung. Bei der Verbrennung von gepulvertem Sb in Cl bei gewöhnlicher T. unter Funkensprühen und Entwickelung von röthlichweissem Lichte; dabei entsteht nie $SbCl_3$ (H. Rose); durch Einwirkung von Cl auf $SbCl_3$ (Liebig).

Eigenschaften. Farblose oder schwach gelbliche Flüss. von widrigem Geruch; in niedriger T., bei geringem Ueberschuss von Cl bei —20° zu nadelförmigen Kryst. erstarrend, S. —6° (Kammerer, B. 8. 507); SG. grösser als das des H_2O; an der Luft sehr leicht verdampfend, stark rauchend; von scharf saurem Geruche; dest. nur unter

theilweisem Zerfall in $SbCl_3 + Cl_2$; Dest. beginnt bei 140°, dabei geht unzersetztes $SbCl_5$ über; in höherer T. erfolgt Dissociation; bei 200° besteht der Rückstand aus $SbCl_3$ (Mitscherlich, A. 73. 394). D. im Naphtalindampfe (218°) unter 58 mm 9,70 bis 10,37, berechnet für $SbCl_5$ 10,37 (Anschütz und Evans, A. 253. 95). Die Bildungswärme für (Sb,Cl^5) 104870 cal., für $(SbCl^3,Cl^2) = 13480$ (Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 334).

$SbCl_5.H_2O$ entsteht durch Zufügen von 1 Mol. H_2O zu gut gekühltem $SbCl_5$, ohne dass HCl entweicht; federförmig gruppirte Kryst., lösl. in $CHCl_3$, an der Luft zerfliesslich, über H_2SO_4 aus der zerflossenen Masse in breiten Nadeln wieder kryst.; S. 87 bis 92° (Anschütz und Evans, A. 239. 285).

$SbCl_5.4H_2O$. Durch Anziehen von H_2O aus der Luft erstarrt $SbCl_5$ als krystallinische, in wenig H_2O lösl. Masse; durch Stehen über H_2SO_4 kryst. daraus das Hydrat in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, die, ohne milchig zu werden, an der Luft zerfliessen, durch mehr H_2O unter Abscheidung von $HSbO_3$ zersetzt werden (H. Rose, P. A. 24. 165). Durch Zusatz von 4 Mol. H_2O zu in $CHCl_3$ gel. $SbCl_5$ entsteht es als in $CHCl_3$ ganz unlösl., harte, krystallin. Masse, die aus wenig H_2O umkryst. werden kann (Anschütz und Evans).

Den Hydraten analoge kryst. Alkoholate: $SbCl_5.CH_4O$; $SbCl_5.C_2H_6O$; $SbCl_5.C_4H_{10}O$ sind gleichfalls bekannt (Williams, B. 9. 1135).

$SbCl_5.5HCl.10H_2O$ kryst. nach dem Einleiten von HCl-Gas zu mit 4 Mol. H_2O gemischtem $SbCl_5$, Zugabe von so viel H_2O, dass vollständige Lsg. erfolgt, und Abkühlen auf 0°. Es ist bei gewöhnlicher T. beständig (Engel, C. r. 106. 1797). Mit HCl versetztes $SbCl_5$ wird durch H_2O nicht zersetzt.

Trockener H_2S bildet $SbSCl_3$ als weissen, krystallinischen Körper (Cloëz, J. pr. 51. 459). Mit SCl_4 vereinigt sich $SbCl_5$ zu $SbCl_5.SCl_4$ (Weber, P. A. 125. 325); bei der Einwirkung von Cl auf Sb_2S_3 in der Wärme soll $2SbCl_5.3SCl_4$ als weisses, amorphes Pulver entstehen (H. Rose, P. A. 42. 532). Mit $SeCl_4$ und $SeOCl_2$ zu gleichen Mol. vereinigbar (Weber). NH_3 wird von $SbCl_5$ absorbirt unter starker Erwärmung und Bildung eines braunen, bei gelindem Erwärmen weiss werdenden, in höherer T. unzersetzt sublimirbaren Körpers $SbCl_5.6NH_3$ (H. Rose, P. A. 24. 165). PH_3 wird unter Bildung von wenig HCl-Dämpfen und einem festen, rothen Körper absorbirt, der mit wässerigem NH_3 selbstentzündliches, mit H_2O nichtentzündliches PH_3 gibt (Rose l. c.). Mit PCl_5 vereinigt sich $SbCl_5$ zu einer Verbindung, die sich nach: $SbCl_3 + 2PCl_5 = SbCl_5.PCl_5 + PCl_3$ (Weber, P. A. 125. 78) und aus $SbCl_5$ und PCl_3 (Köhler, B. 13. 875) bildet; verbindet sich mit $POCl_3$ zu weissem, krystallinischem, zerfliesslichem $SbCl_5.POCl_3$. Mit CS_2 erfolgt Umsetzung nach: $2SbCl_5 + CS_2 = 2SbSCl_3 + CCl_4$ und $2SbSCl_3 = 2SbCl_3 + 2S$ (Bertrand und Finot, Bl. [2] 34. 201). Mit HCN zu weissem, krystallinischem, bei 100° unter theilweiser Zersetzung flüchtigem $SbCl_5.3HCN$, mit CNCl zur weissen, krystallinischen Masse $SbCl_5.CNCl$ zusammentretend (Klein, A. 74. 85). An organische Substanzen gibt $SbCl_5$ unter Bildung von $SbCl_3$ leicht Cl ab. Durch Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf in $CHCl_3$

gelöstes $SbCl_5$ entsteht nach: $2SbCl_5 + C_2H_2O_4 = Sb_2Cl_8(C_2O_4) + 2HCl$ eine als Tetrachlorstiboniumoxalat $\begin{array}{c} COO.SbCl_4 \\ | \\ COO.SbCl_4 \end{array}$ zu betrachtende Verbindung (Anschütz und Evans l. c.).

Antimonylchlorid.

SbOCl; MG. 170,93; 100 Thle. enthalten 69,97 Sb, 9,34 O, 20,69 Cl.

Bildung. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Alk. auf 1 Mol. $SbCl_3$ bei 160° im geschlossenen Rohre (Schäffer, A. 152. 318); bei der Zersetzung von $SbCl_3$ durch kaltes H_2O soll SbOCl, durch heisses H_2O ein basischeres, Cl-ärmeres Produkt entstehen (Péligot, A. 64. 280); der durch Zersetzung von 1 Thl. $SbCl_3$ mit bis zu 4 Thln. H_2O entstehende Niederschlag ist SbOCl, dem kleine Mengen von unzersetztem $SbCl_3$ durch Ausziehen des getrockneten Niederschlags mit Ae. oder CS_2, in denen $SbCl_3$ lösl. ist, entzogen werden können (Sabanejew, Z. [2] 7. 204).

Eigenschaften. Kleine, weisse, würfelförmige Kryst. (Schäffer), rhomboëdrische Kryst. (Sabanejew), monokline Kryst. (Cooke); unlösl. in H_2O, Alk., Ae. (Schäffer); lösl. in CS_2,$CHCl_3$, Benzol (Sabanjew); beim Erhitzen im Röhrchen $SbCl_3$ und $Sb_4Cl_2O_5 = 2SbOCl + Sb_2O_3$ gebend (Sabanejew). Die Bildungswärme für $Sb_2O_3 + 2HCl = 2SbOCl + H_2O = +19{,}4$ Cal. (Guntz, C. r. 98. 300).

$SbOCl + 7SbCl_3$ entsteht durch Lösen von Sb_2O_3 in siedendem $SbCl_3$, auch durch Zersetzung dieses mit H_2O oder Alk. als perlgraue krystallinische Masse, die durch Behandlung mit Alk. in $2SbOCl + Sb_2O_3$, Algarotpulver, übergeht (Schneider, P. A. 108. 407); ist ein Gemenge von $2SbOCl + Sb_2O_3$ mit $SbCl_3$, das durch Alk. von letzterem befreit werden kann (Sabanejew).

Basisches Antimonchlorid.

Algarotpulver.

$2SbOCl + Sb_2O_3$; MG. 628,94; 100 Thle. enthalten 54,36 SbOCl, 45,65 Sb_2O_3.

Geschichtliches. Das aus Spiessglanz durch Dest. mit starker HCl und Fällung des Dest. mit H_2O darstellbare weisse Pulver war Basilius Valentinus bekannt; gegen Ende des 16. Jahrh. von Victor Algarotus, Arzt in Verona, zu medizinischen Zwecken vielfach verwendet und nach ihm benannt (Kopp, Gesch. 4. 109).

Darstellung. Durch Fällen von $SbCl_3$, der Lsg. von Spiessglanzglas (Oxysulfid) in H_2SO_4 und NaCl (Scheele; Bucholz), von

Sb_2S_3 in HCl (Liebig) mit viel H_2O, und Auswaschen des weissen, voluminösen Niederschlags mit wenig kaltem H_2O auf dem Filter. Durch Fällen von $SbCl_3$ in stark saurer Lsg. mit heissem H_2O, oder längeres Stehenlassen des mit kaltem H_2O gefällten Niederschlags und nachheriges Erwärmen, wobei der anfänglich amorphe Körper krystallinisch wird (Johnstone, J. pr. 6. 55; Malaguti, A. ch. 59. 220, auch J. pr. 6. 253; Peligot, A. 64. 280). Durch Zersetzen von $SbCl_3$ mit 3 Mol. Alk. im geschlossenen Rohre bei 140° bis 150° (Schäffer, A. 152. 314). Durch Zusatz von mehr als der vierfachen Menge H_2O zu $SbCl_3$ (Sabanejew, Z. [2] 7. 204). Durch Zersetzung einer konz. Lsg. von $SbCl_3$ mit siedendem H_2O bis zur beginnenden Trübung, Zusatz von HCl bis zur eben vollständigen Lsg., Abkühlen, wobei die Flüss. fest wird unter Bildung von amorphem Algarotpulver, Erhitzen des Niederschlags mit der Flüss. auf 100°, wobei völlig klare Lsg. erfolgt, und neuerliches Abkühlen, wobei kryst. $Sb_4Cl_2O_5$ sich abscheidet (Mac Ivor, Ch. N. 32. 229).

Eigenschaften. Das nach einer der angegebenen Methoden bereitete Präparat bildet ein weisses, amorphes Pulver oder feine, grauweisse, stark glänzende Nadeln; rektanguläre Säulen (Johnston und Miller), das nach Schäffer bereitete, von Rammelsberg gemessene, stark glänzende, sehr spröde, monokline Kryst. Alle Präparate besitzen, wenn nicht durch weitergehende Behandlung mit H_2O zersetzt, die Formel $Sb_4Cl_2O_5 = 2SbOCl + Sb_2O_3$, nach früherer Schreibweise (Johnstone; Malaguti; Péligot) $2SbCl_3 + 5Sb_2O_3$. Schmilzt in höherer T., dabei in überdest. $SbCl_3$ und zurückbleibendes Sb_4O_6 zerfallend (Bergmann); zerfällt in SbOCl und Sb_4O_6 (Sabanejew); durch H_2O allmählich, durch Alkalikarbonat rasch seinen ganzen Cl-Gehalt als HCl resp. Chlorid verlierend und Sb_4O_6 zurücklassend (Henry, Journ. Pharm. 12. 79; Duflos, Schw. 67. 268; Malaguti l. c.). Zerfällt beim Glühen mit S in Sb_2S_3 und $SbCl_5$(?) (Grouvelle, Schw. 33. 431). Gibt mit kochender HNO_3 das Nitrat von Sb_4O_6 (Bucholz). In HCl und Weinsäure lösl., unlösl. in Alk.

Die Bildungswärme für $2Sb_2O_3 + 2HCl = Sb_4Cl_2O_5 + H_2O = +20{,}6$ Cal. (Guntz, C. r. 98. 300).

Ob das von Cooke (Proc. Am. Acad. 13. 1) dargestellte Präparat $2SbOCl.3Sb_2O_3$, sowie das von Williams (Ch. N. 24. 225) beschriebene $10(2SbOCl.Sb_2O_3) + SbCl_3$ Anspruch haben, als selbständige Verbindungen zu gelten, ist mehr als fraglich; wahrscheinlich nur unreine Präparate.

Antimonoxychlorid.

$SbOCl_3$; MG. 241,67; 100 Thle. enthalten 49,49 Sb, 6,60 O, 43,91 Cl.

Bildung. Beim Zutröpfeln der berechneten Menge H_2O zu mit Eis gekühltem $SbCl_5$ nach: $SbCl_5 + H_2O = SbOCl_3 + 2HCl$ (Daubrawa, A. 184. 118).

Eigenschaften. Gelblicher, deutlich krystallinischer Niederschlag, an feuchter Luft zur dicklichen, gelben Flüss. zerfliessend, aus

der sich über H_2SO_4 nadelförmige Kryst. abscheiden; in Alk. zur klaren Flüss. lösl.: dieselbe trocknet zur lackartigen Masse ein, aus der H_2O weisses Sb_4O_6 abscheidet; in höherer T. zersetzlich, wahrscheinlich in $SbOCl + Cl_2$; mit Na_2CO_3 nach: $4SbOCl_3 + 6Na_2CO_3 = Sb_4O_6 + 12NaCl + 4O + 6CO_2$ (Daubrawa).

Durch Zersetzung von $SbCl_5$ mit H_2O dargestellte $HSbO_3$, nicht mit HNO_3 gewonnenes Sb_2O_5, verbindet sich beim Erhitzen mit 3 Mol. $SbCl_5$ im geschlossenen Rohre auf 140° zu zwei Oxychloriden:

Sb_3OCl_{13} $= SbOCl_3 + 2SbCl_5$, weisse, krystallinische Masse; S. 85°; schnell Feuchtigkeit anziehend, unlösl. in CS_2, llösl. in Weinsäure; zerfällt beim Erhitzen in $SbCl_3$, $SbCl_5$ und Sb_2O_5.

$Sb_3O_4Cl_7$ $= 2SbOCl_3 + SbO_2Cl$, gelbliche Kryst. vom S. 97,5° (Williams, Ch. N. **24.** 624).

Antimontribromid.

Dreifach-Bromantimon. Antimonbromid.

$SbBr_3$; MG. 358,88; 100 Thle. enthalten 33,33 Sb, 66,67 Br.

Bildung. Sb verbrennt in Berührung mit Br; das zum Schmelzen kommende Metall bewegt sich in kleinen, glühenden Kugeln auf dem Br hin und her (Balard; Serullas, A. ch. **38.** 322). Durch Einwirkung von gepulvertem Sb auf in CS_2 gelöstes Br und Verdunsten des CS_2 (Nicklès, C. r. **48.** 837).

Eigenschaften. Farblose, krystallinische Masse (Serullas); aus CS_2-Lsg. rhombische Kryst. (Cooke, Proc. Am. Acad. **13.** 1); SG. 4,148 bei 23°, 3,641 bei 90° (Kopp); S. 90 bis 94° (Serullas; Kopp, A. **95.** 318); Sied. 270° (Serullas); 265° unkorr., 275,4° korr. (Kopp); 280° (Cooke). D. 12,57, berechnet 12,48 (Worcester, Proc. Am. Acad. **1883**, Beibl. **8.** 91). Die Bildungswärme für $(Sb + Br_3)$ 76,9 Cal. (Guntz, C. r. **101.** 161). Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; zerfällt mit H_2O sofort in SbOBr und HBr, bei viel H_2O enthält die Flüss. gar kein Sb (Serullas); durch H_2SO_4 beim Erwärmen wird Br entwickelt; wird durch kalte HNO_3 nicht verändert, durch siedende HNO_3 in Br und Sb_4O_6-Nitrat zerlegt (Löwig, Repert. **29.** 266).

Antimonylbromid.

SbOBr; MG. 215,32; 100 Thle. enthalten 55,55 Sb, 7,41 O, 37,04 Br.

Entsteht durch Einwirkung der Luft resp. deren Feuchtigkeit und des Lichtes auf eine Lsg. von $SbBr_3$ in CS_2 als braunes Pulver (Cooke l. c.). Durch Erhitzen von $SbBr_3$ mit Alk. auf 160° entstehen monokline Kryst. von $Sb_4Br_2O_5 = 2SbOBr + Sb_2O_3$; durch Zersetzung von $SbBr_3$ mit kaltem H_2O, Trocknen des Niederschlags und Ausziehen

desselben mit CS_2 gleichfalls $Sb_4Br_2O_5$ (Mac Ivor, Ch. N. **29.** 179), durch Zersetzung mit siedendem H_2O angeblich $10Sb_4Br_2O_5 + SbBr_3$ (Williams, Ch. N. **24.** 225). In höherer T. in SbOBr und Sb_4O_6 zerfallend.

Antimontrijodid.

Dreifach-Jodantimon. Antimonjodid.

SbJ_3; MG. 499,22; 100 Thle. enthalten 23,96 Sb, 76,04 J.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei gewöhnlicher T. unter starker Wärmeentwickelung, Bildung von J-Dämpfen und bei grösseren Mengen sogar unter heftigen Explosionen (Brandes, N. Br. Arch. **21.** 319). Auf Zusatz von wenig gepulvertem Sb zum J erfolgt Verflüssigung, das übrige Sb ist in kleinen Antheilen zuzufügen (Serullas, Journ. Pharm. **14.** 19). Durch Dest. von 1 At. Sb mit nicht ganz 3 At. J aus einer Retorte (Brandes, ib. **14.** 135; **17.** 283). Durch Sublimation von fein gepulvertem Sb und trockenem J, Mischen des Sublimates mit etwas Sb und neuerliche Sublimation erhält man es frei von J (Mac Ivor, Ch. N. **29.** 255). Durch Einwirkung von Sb auf in CS_2 gelöstes J (Nicklès, C. r. **48.** 837). Aus SbH_3 und J (Husson, J. pr. **106.** 314). Durch Erhitzen von SbS_3 mit J, wobei flüchtigeres SbSJ neben schwerer flüchtigem SbJ_3 entsteht (Henry und Garot, Schw. **43.** 53; Schneider, P. A. **110.** 147). Durch Sublimation von $SbBr_3$ oder $(SbO)_2SO_4$ mit trockenem KJ (Mac Ivor, Ch. N. **29.** 255).

Eigenschaften. Trimorph (Cooke, Proc. Am. Acad. **13.** 1); a) hexagonale Kryst. beim Verdunsten der Lsg. in CS_2, bei der Sublimation bei mehr als 114°, rubinroth; SG. 4,848 bei 26°; S. 167° (Cooke); 165,5° (Mac Ivor, Ch. N. **32.** 232); flüss. granatroth; Sied. 401° bei Normaldruck (Cooke, Ch. N. **44.** 256); D. 17,59, berechnet 17,33 (Worcester, Proc. Am. Acad. 1883; Beibl. **8.** 91); Farbe des Dampfes scharlachroth, des Sublimates braunroth; lösl. in Alk., CS_2; unlösl. in Benzol. b) rhombische, grüngelbe Kryst. durch Sublimation bei unter 114°; in höherer T. in die hexagonale Form übergehend (Cooke). c) Monokline, rothe Kryst. aus einer Lsg. in CS_2, die dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird; SG. 4,768 bei 22°; bei 125° gleichfalls hexagonal werdend (Cooke). Die Bildungswärme für $(Sb + J_3)$ 45,4 Cal. (Guntz, C. r. **101.** 161).

H_2O zersetzt SbJ_3 in SbOJ und HJ, die Flüss. bleibt rothgelb gefärbt und enthält Sb gelöst (Serullas); Alk. verhält sich ähnlich (Brandes). HCl löst es zur gelben Flüss., aus der H_2O einen weissen Niederschlag fällt. H_2SO_4 zersetzt schon bei gewöhnlicher T. unter Freiwerden von J. NH_3 in kalter, wässeriger Lsg. scheidet zuerst einen gelben Niederschlag, wohl SbOJ, dann einen gelbweissen ab. HNO_3 wirkt in der Wärme unter Freimachen von J heftig ein (Brandes). Aetzende und kohlensaure Alkalien geben Sb_4O_6 und Jodid. Vereinigt sich mit Alkalijodiden entweder durch Lösen von SbJ_3 in den Lsgn. der betr. Jodide und Verdunsten, oder durch Einwirkung

von J auf in ges. Lsgn. von Chloriden vertheiltes Sb (Nicklès, C. r. **51.** 1097); die Verbindungen entsprechen zumeist der Formel SbJ_4R, wenn H_2O-frei; enthalten auch 1 oder 2 Mol. Krystallwasser; lösl. in HCl, Essigsäure, Weinsäure; H_2O fällt daraus SbOJ; CS_2 entzieht das SbJ_3; wird durch Sublimation in gleicher Weise zersetzt (Schäffer, P. A. **109.** 611); mit NH_4J sind bekannt: $SbJ_4(NH_4).SbJ_3 + 9H_2O$ scharlachrothe, trocken karmoisinrothe Prismen; $2(SbJ_4.NH_4).NH_4J + 3H_2O$ dunkelbraunschwarze, wenn H_2O-frei karminrothe Blättchen; $SbJ_4NH_4.3NH_4J + 3H_2O$ fast schwarze, wenn H_2O-frei karminrothe Prismen (Nicklès l. c.).

Antimonpentajodid.

Fünffach-Jodantimon. Antimonperjodid.

SbJ_5; MG. 752,30; 100 Thle. enthalten 15,90 Sb, 84,10 J.

Die beim Erhitzen von 1 Thl. Sb mit 5 Thln. J, auch beim Einleiten von SbH_3 in alkoholische Lsg. von J entstehenden rothen Kryst. (van der Espt, A. P. [2] **117.** 115) sind SbJ_3 (Pendleton, Ch. N. **48.** 97); durch Erhitzen von Sb mit überschüssigem J im geschlossenen Rohre auf nicht über 130° und Abkühlen des leeren Theiles des Rohres mit Eiswasser zur vollständigen Kondensation des unverbundenen J wird es als homogene, krystallinische, dunkelbraune Masse vom S. 78 bis 79° erhalten; sehr veränderlich, in höherer T. leicht dissociirend; der Analyse zu Folge SbJ_5 (Pendleton).

Antimonyljodid.

SbOJ; MG. 262,10; 100 Thle. enthalten 45,63 Sb, 6,09 O, 48,28 J.

Durch Zersetzung von SbJ_3 mit H_2O (Serullas), durch Einwirkung von J auf Lsg. von Brechweinstein, von KJ auf $SbCl_3$ (Preuss, Pharm. Centralbl. **1839.** 311) als gelber Niederschlag, aus mit Weinsäure versetzter Lsg. von Brechweinstein mit J in alkoholischer Lsg. als krystallinische Fällung; der aus SbJ_3 entstehende Niederschlag ist $Sb_4J_2O_5 = 2SbOJ.Sb_2O_3$ (Mac Ivor, Ch. N. **29.** 255). Wird in höherer T. in sublimirendes SbJ_3 und zurückbleibendes Sb_4O_6 zersetzt (Serullas); verliert bei wiederholtem Auswaschen alles J (Serullas); wird von HCl, H_2SO_4, HNO_3 unter Abscheidung von J zersetzt; in Alkalien, $(NH_4)_2S$ llösl.; wird beim Erhitzen mit Alkalien, MgO, auch Karbonaten unter Bildung von Jodiden und Abscheidung von Sb_4O_6 zersetzt (Berthemot).

Antimontrifluorid.

Dreifach-Fluorantimon. Antimonfluorid.

$SbFl_3$; MG. 176,78; 100 Thle. enthalten 67,65 Sb, 32,35 Fl.

Entsteht durch Lösen von Sb_4O_6 in wässeriger HFl (metallisches Sb ist darin unlösl.) und langsames Verdunsten der Lsg. (Berzelius,

P. A. 1. 34); durch Dest. von gepulvertem Sb mit $HgFl_2$ (Dumas, A. ch. [2] 31. 437). Wird durch Dest. als weisse, dichte Masse erhalten; durch Kryst. als farblose, durchsichtige, rhombische Octaëder; beim raschen Eindampfen einer Lsg. in Prismen, bei Ueberschuss von HFl in kleinen Schuppen kryst. (Berzelius). Die Bildungswärme für ($Sb_2O_3 + 6HFl$) $= 2SbFl_3 + 3H_2O = 47{,}8$ Cal. (Guntz, C. r. 98. 300). Raucht nicht an der Luft, zerfliesst an feuchter; die Lsg. wird durch überschüssiges H_2O nicht verändert; zerflossenes $SbFl_3$ gibt bei der Dest. flüchtiges $SbFl_3$ unter Zurücklassen von Sb_4O_6; durch Abpressen von an der Luft feucht gewordenem $SbFl_3$ wird ein nicht zerfliessliches Oxyfluorid erhalten (Berzelius; Dumas). Durch Lösen von Sb_4O_6 und Alkalikarbonat in HFl bilden sich Doppelsalze von 1 $SbFl_3$ mit 1, 2 oder 3 RFl (Flückiger, A. 84. 248); mit Na zusammen durch Schlag unter Detonation zersetzlich; $SbFl_3$ vereinigt sich auch mit Chloriden, so LiCl (Stein, Ch. Z. 13. 357). Ueber Fabrikation der Doppelsalze aus Sb-Erz, Flussspat, $NaNO_3$ und H_2SO_4 von 50° B. vergl. Frölich (P. Bl. 11. 761; DRP. 53618). Ein Doppelsalz $2SbFl_3 + 1\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$ dient als Beize (Hasslacher, P. Bl. 12. 783).

Antimonpentafluorid.

Fünffach-Fluorantimon. Antimonperfluorid.

$SbFl_5$; MG. 214,90; 100 Thle. enthalten 55,65 Sb, 44,35 Fl.

Entsteht durch Auflösen von $HSbO_3$ in HFl und Abdampfen der Lsg. als amorphe, gummiartige Masse; wird durch Erhitzen zersetzt; H_2S fällt daraus nur ganz allmählich Sb_2S_5 (Berzelius, P. A. 1. 34; Marignac, A. 145. 239).

Mit den Fluoriden der Alkalimetalle zu llösl., schwierig kryst. Doppelsalzen zusammentretend, die in fester Form beständig, durch Abdampfen ihrer Lsgn. unter Abscheidung von Oxyfluorid zersetzt werden; ihre Zusammensetzung zumeist $SbRFl_6$ entsprechend, bei Ueberschuss von RFl auch $SbRFl_6 + RFl$ (Marignac).

Antimonylfluorid.

SbOFl; MG. 154,62; 100 Thle. enthalten 77,35 Sb, 10,32 O, 12,33 Fl.

Entsteht beim Abdampfen einer wässerigen Lsg. von $SbFl_3$ ohne Zusatz von HFl; das an der Luft zerflossene $SbFl_3$ zerfällt beim Destilliren aus einer Pt-Retorte in flüchtiges $SbFl_3$ und zurückbleibendes Sb_4O_6; der beim Abpressen von feucht gewordenem $SbFl_3$ zwischen Papier zurückbleibende weisse, nicht zerfliessliche Körper ist $2SbFl_3 . Sb_2O_3 = 3SbOFl . SbFl_3$ (Berzelius; Dumas l. c.).

$SbOFl_3$, Antimonoxyfluorid als Doppelsalz $SbOFl_3 . NaFl + H_2O$ in kleinen, hexagonalen, sehr llösl., zerfliesslichen Prismen bekannt (Marignac l. c.).

Antimon und Schwefel.

Mit Sicherheit bekannt sind die den O-Verbindungen entsprechenden Sb_2S_3 und Sb_2S_5; fraglich ist Sb_2S_4; ferner ein oder mehrere Oxysulfide, sowie Sulfochloride und Sulfojodide.

Antimontrisulfid.

Dreifach-Schwefelantimon.

Sb_2S_3; MG. 335,14; 100 Thle. enthalten 71,37 Sb, 28,63 S.

Geschichtliches siehe bei Sb-Metall.

Vorkommen. In der Natur als Grauspiessglanz, Spiessglanz, Antimonit in den metallführenden Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges; für die Darstellung des Sb und seiner Präparate das wichtigste Mineral; kryst. rhombisch; SG. 4,6 bis 4,7; enthält gewöhnlich kleine Menge von Pb, Cu und Fe, auch As.

a) Kryst. Sb_2S_3. Darstellung. Durch Aussaigern des natürlichen Grauspiessglanzes in Töpfen mit durchlöchertem Boden oder in schiefliegenden Thonröhren und Auffangen des ausschmelzenden Sb_2S_3 in thönernen Töpfen, das Antimonium crudum des Handels; dasselbe enthält die fremden, im Minerale enthaltenen Metalle; in solchem von Kronach in Oberfranken 0,6 bis 0,7 Fe, 10,4 bis 12,0 Pb, in dem von ungarischen Hütten nur 0,31 Fe (Wittstein, Rep. Pharm. [3] 5. 67); der As-Gehalt schwankt zwischen 0,18 und 0,49 (Reichardt, A. P. [2] 91. 136, 141); die kegelförmigen, im Handel vorkommenden Stücke sind aussen schwarz, auf dem Bruche grau, graphitfarben, strahlig krystallinisch, metallglänzend; die Reinigung des Antimonium crudum ist schwierig, wesshalb die Darstellung von reinem Sb_2S_3 aus reinem Metall (vergl. bei Sb) vorzuziehen ist. Durch Eintragen eines innigen Gemenges von 13 Thln. feingepulvertem Sb und 5 Thln. reinem S in einen glühenden Tiegel unter schwacher Feuererscheinung und Zusammenschmelzen der Masse unter einer Decke von NaCl; war nicht hinreichend fein gepulvert, so scheidet sich das unverbundene Metall als Regulus unter dem Sb_2S_3 ab (Liebig, Mag. Pharm. 35. 120); durch Pulvern und nochmaliges Schmelzen unter Zusatz von etwas S wird alles Sb in Sb_2S_3 übergeführt.

Eigenschaften. Strahlig-krystallinische, grauschwarze Masse; über krystallographische Beziehungen des Sb_2S_3 zu Sb_2O_3 als Valentinit vergl. Rinne (Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch. 42. 62); weich wie Kochsalz, abfärbend; sehr spröde; leicht zerreiblich; als Pulver rein schwarz; SG. 4,620 (Mohs); 4,626 (Breithaupt); 4,752 für durch Fällung mit H_2S und Schmelzen dargestelltes (Karsten); für ebensolches 4,892 (Ditte, C. r. 102. 212); schmilzt leicht, erstarrt

unter starkem Zusammenziehen und Bildung von Rissen; kocht in starker Glühhitze; bei Luftabschluss unzersetzt destillirbar. Die Bildungswärme für $Sb_2 + S_3$ 17,0 Cal. (Berthelot, C. r. **102**. 22).

b) Amorphes Sb_2S_3, braunes oder rothbraunes Sb_2S_3; der auf nassem Wege dargestellte Mineralkermes besteht je nach seiner Bereitung fast nur aus amorphem Sb_2S_3.

Darstellung. Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Sb_2S_3; je kürzer geschmolzen und je langsamer abgekühlt wird, desto mehr kryst. Sb_2S_3 entsteht (Fuchs, P. A. **31**. 578). Durch Lösen von kryst. Sb_2S_3 in KOH oder NaOH, durch Lösen in Alkalisulfiden (Antimonschwefellebern) und Fällen dieser Lsgn. mit Säuren. 1 Thl. fein gepulvertes Antimonium crudum wird mit 4 Thln. Kalilauge vom SG. 1,25 und 12 Thln. H_2O bei Luftabschluss gekocht, der Lsg. 50 Thle. siedendes H_2O zugefügt, rasch filtr., das heisse Filtr. mit verd. H_2SO_4 gefällt. der Niederschlag abfiltr., mit sehr verd. H_2SO_4 gekocht, mit kaltem H_2O gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet; etwa darin enthaltenes Sb_4O_6 kann durch Weinsäure entzogen werden. Durch Fällen von Lsgn. des Sb_4O_6 in Säuren oder von mit HCl versetzter Lsg. von Brechweinstein mit H_2S und anhaltendes Auswaschen des Niederschlages mit warmem H_2O; derselbe ist kein Hydrat (Wittstein, Fr. **1870**. 262).

Eigenschaften. Bildet, durch Abkühlen von geschmolzenem Sb_2S_3 erhalten, eine dichte, rissige Masse, von muschligem Bruche. dunkelbleigrau, in dünnen Stücken mit dunkelhyazinthrother Farbe durchscheinend, als Pulver rothbraun, etwas dunkler als das durch Fällen erhaltene amorphe Sb_2S_3; SG. 4,15 (Fuchs l. c.). Durch Fällung dargestellt leichtes, rothbraunes, trockenes Pulver; auf Papier einen braunrothen Strich gebend; geruchlos; bei 100° getrocknet H_2O-frei (Wittstein l. c.), enthält noch 2,7% H_2O (Fresenius); schmilzt beim Erhitzen, erstarrt krystallinisch; bei Luftzutritt verglimmend.

Kryst. und amorphes Sb_2S_3 zeigen gleiches Verhalten; in Folge der feinen Vertheilung sind die Reaktionen des amorphen gewöhnlich energischer. Durch H in Glühhitze wird Sb und H_2S gebildet (Rose, P. A. **3**. 443; Berthier, A. ch. **22**. 239; **25**. 379). An der Luft erh. verbrennt es zu SO_2 und Sb_2O_4, im Anfange entsteht auch Sb_4O_6; pulveriges oxydirt sich schon bei gewöhnlicher T. allmählich, Weinsäure zieht sodann Sb_4O_6 aus (Buchner, Repert. **13**. 202); auch natürliches Sb_2S_3 findet sich bisweilen in Sb_4O_6 umgewandelt (Haidinger, P. A. **11**. 178). H_2O zersetzt beim Kochen nach: $2Sb_2S_3 + 6H_2O = Sb_4O_6 + 6H_2S$ (Elbers, Ch. Z. **12**. 355); Wasserdampf über glühendes Sb_2S_3 geleitet, gibt viel H_2S und Sb_4O_6, das mit unverändertem Sb_2S_3 zusammen ein pomeranzenfarbenes Sublimat gibt (Regnault, A. ch. **62**. 383). In Cl-Gas erh. entstehen $SbCl_3$ und S_2Cl_2 (Rose). HCl-Gas und konz. wässerige Lsg. verwandeln es in $SbCl_3$ unter Entwickelung von H_2S, der frei von H ist. NH_4Cl setzt sich beim Kochen damit in $SbCl_3$ und $(NH_4)_2S$ um (de Clermont, C. r. **88**. 972). Verd. H_2SO_4 wirkt auf kryst. Sb_2S_3 nicht ein; aus amorphem werden nur Spuren von H_2S entwickelt; konz. gibt beim Er-

wärmen SO_2 und $Sb_2(SO_4)_3$. NH_3-Lsg. löst nur sehr wenig Sb_2S_3 (Garot). HNO_3 gibt beim Erwärmen S, H_2SO_4 und Sb_4O_6, das zum Theil als Nitrat, zum Theil als Sulfat sich dem S beimengt; Königswasser löst unter Bildung von $SbCl_3$; HNO_3 und verd. H_2SO_4 bilden beim Erwärmen Sulfat von Sb_4O_6 neben sich abscheidendem S. Mit KNO_3 tritt beim Erhitzen unter Verpuffung Bildung von $KSbO_3$ und K_2SO_4 ein, wenn wenigstens 17 Thle. KNO_3 auf 10 Thle. Sb_2S_3 angewendet werden; bei weniger entsteht auch Sb_4O_6, oder selbst ein Sulfosalz von Sb und K. Mit PH_3 in Glühhitze bilden sich H_2S, P und Sb (Rose, P. A. **20**. 336). Kohle gibt in starker Glühhitze CS_2 und Sb (Berthier, A. ch. **22**. 239); CO reduzirt es in Glühhitze nur theilweise (Göbel, J. pr. **6**. 388); KCN in Schmelztemperatur unvollständig unter Bildung von Kaliumsulfantimonit und KCNS (Liebig). Metalle, wie K, Na, Cu, Fe, auch Sn entziehen den S und reduziren Sb, das leicht etwas von dem Ueberschusse des Metalles aufnimmt; die gebildeten Sulfide vereinigen sich leicht mit unzersetzt gebliebenem Sb_2S_3; mit Kohle gemengte, dadurch reduzirbare Metalloxyde und Karbonate wirken ebenso. Alkalien wirken beim Schmelzen wie beim Kochen in wässeriger Lsg. ein nach: $2Sb_2S_3 + 4KOH = 3KSbS_2 + KSbO_2 + 2H_2O$; aus solchen Lsgn. fällen Säuren amorphes Sb_2S_3 nach: $3KSbS_2 + KSbO_2 + 4HCl = 2Sb_2S_3 + 4KCl + 2H_2O$; aus der weingelben Lsg. von Sb_2S_3 in überschüssigem NaOH fällt Alk. dunkles, in H_2O lösl. $NaSbS_2$; durch Erwärmen von mit starker NaOH-Lsg. verriebenem, kryst. Sb_3S_3 auf 30° entsteht kupferfarbenes $2NaSbS_2 + H_2O$ (Unger); durch Oxydation der Lsgn. an der Luft und nachherige Fällung mit Säuren werden Niederschläge von sehr variabler Zusammensetzung erhalten, über die bei Kermes Näheres nachzusehen. Alkalikarbonate geben beim Zusammenschmelzen unter Entwickelung von CO_2 Antimonlebern, Hepar antimonii; 1 Thl. Sb_2S_3 und 0,25 Thle. Na_2CO_3 geben eine leichtflüss., nach dem Erkalten eisengraue, krystallin. Masse, von H_2O nicht angreifbar; 1 Thl. Sb_2S_3 mit 3 Thln. Na_2CO_3 eine erst in starker Rothglut schmelzbare, an der Luft zerfliessliche, in H_2O unter Zurücklassung von Sb llösl. Masse; die Abscheidung des Sb erfolgt dabei nach: $5KSbO_2 + H_2O = 3KSbO_3 + 2KOH + 2Sb$; in wässeriger Lsg. wirken Alkalikarbonate nicht in der Kälte, lösen aber vollständig beim Kochen; aus den erkaltenden Filtr. scheiden sich Gemenge von $KSbS_2$ und $KSbO_2$ aus, über die ebenfalls bei Kermes das Nähere. Alkalimetallsulfide verbinden sich mit Sb_2S_3 auf trockenem wie nassem Wege; die durch Schmelzen erhaltenen Antimonschwefellebern sind braun oder schwarz, meistens leicht schmelzbar; sie sind, wenn höchstens zweimal soviel Sb_2S_3 als Schwefelalkali vorhanden, in H_2O lösl., die an Alkalimetallsulfid reicheren sogar zerfliesslich; aus den Lsgn. fällt durch Säuren unter Entwickelung von H_2S amorphes Sb_2S_3; die an Alkalimetallsulfid reicheren lösen in der Wärme noch Sb_2S_3, besonders leicht amorphes, auf; dasselbe scheidet sich beim Erkalten wieder ab (Berzelius, Schw. **34**. 58; P. A. **20**. 365; **37**. 163; Liebig, Mag. Pharm. **35**. 120; A. **7**. 1; **31**. 57; vergl. auch Literatur bei Kermes). Durch Lösen von Sb_2S_3 in konz. K_2S bildet sich $K_4Sb_2S_5$, Pyrosulfantimonit, grosse, octaëdrische Kryst.; aus weniger konz. Lsg. durch Abdampfen im Vakuum $K_2Sb_4S_7 = 2KSbS_2 + Sb_2S_3 + 3H_2O$, kleine, hellrothe, prismatische Kryst.; durch Zusammenschmelzen von Sb_2S_3,

K_2CO_3 und S und Krystallisiren aus H_2O $KSbS_2$ Metasulfantimonit (Ditte, C. r. **102**. 168). Mit den Sulfiden der Schwermetalle lässt sich Sb_2S_3 durch Schmelzen vereinigen; die Verbindungen entsprechen den natürlich vorkommenden Sulfantimoniten (vergl. unter Vorkommen von Sb).

Anwendung. Jetzt fast nur noch zur Darstellung des sogen. vulkanisirten, rothen Kautschuks.

Antimontetrasulfid.

Sb_2S_4 (?).

Beim Einleiten von H_2S in Lsgn. von Sb_2O_4 in HCl fällt ein dem Sb_2S_5 ähnliches gelbrothes Pulver (Berzelius; H. Rose); gibt beim Erhitzen 1 At. S ab unter Zurücklassung von Sb_2S_3; löst sich in kochender HCl unter Entwickelung von H_2S und Fällung von S zu $SbCl_3$ (Berzelius); lösl. in NH_3 mit gelber Farbe (Capitaine). Beim Ausziehen von Sb_2S_5 mit CS_2 beibt mitunter ein Rückstand von Sb_2S_4 (Wilm, Fr. 30. 428). Ob ein besonderes Sulfid, eine Verbindung von Sb_2S_3 mit Sb_2S_5 (analog Sb_2O_4), oder nur ein Gemenge der beiden Sulfide anzunehmen, ist ungewiss.

Antimonpentasulfid.

Antimonpersulfid. Fünffach-Schwefelantimon. Goldschwefel. Sulfur auratum antimonii. Antimonium s. Stibium sulfuratum aurantiacum.

Sb_2S_5; MG. 399,10; 100 Thle. enthalten 59,93 Sb, 40,07 S.

Geschichtliches. Der Name Sulfur auratum findet sich zuerst in der von Quercetanus 1603 verfassten Pharmacopoea für ein aus spiessglanzhaltiger Schwefelleber mit Säure gefälltes Präparat; im Gebrauche desselben, wie in der Benennung des jetzt so bezeichneten Präparates herrscht bei den älteren Schriftstellern grosse Unordnung (Kopp, Gesch. 4. 104).

Bildung und Darstellung. Durch Fällen einer Lsg. von $SbCl_5$ in H_2O und Weinsäure mit H_2S (Rose, P. A. **17**. 324; **28**. 481; **47**. 323); durch Einleiten von H_2S zu in H_2O vertheilter $HSbO_3$ (Berzelius, Schw. **34**. 58; P. A. **20**. 365; **37**. 163; Wittstein, A. P. **190**. 214); durch Zersetzung eines Sulfantimoniates, am besten des Schlippe'schen Salzes $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, durch eine Säure, wobei die Lsg. des Salzes zum Ueberschuss der verd. Säure, nicht umgekehrt, zu bringen ist (Mohr); 10 Thle. Schlippe'sches Salz gelöst in 60 Thln. H_2O sind in mit 100 Thln. H_2O verd. 3,3 Thle. reiner H_2SO_4 zu giessen, der abgesetzte Niederschlag ist durch Dekantation, dann auf dem Filter zu waschen, zu pressen und an einem dunklen Orte in mässiger

Wärme zu trocknen; um jede Spur von Säure zu entfernen soll nach öfterem Waschen mit einer Lsg. von 1 Thl. $HNaCO_3$ in 20 Thln. H_2O digerirt und schliesslich vollständig ausgewaschen werden. Ueber ältere Darstellungsmethoden aus an der Luft oxydirten Spiessglanzlebern vergl. Gmelin (Handb. 5. Aufl. 2. 760; dort auch die ältere Literatur 729).

Eigenschaften. Feines, dunkelorangefarbenes Pulver von sehr schwachem Schwefelgeruch und süsslichem Geschmack (?); unlösl. in H_2O, vollständig lösl. in wässerigen Lsgn. von Alkalien, bei Luftabschluss auch in NH_3 und Alkalimetallsulfiden, lösl. in K_2CO_3 und Na_2CO_3, unlösl. in $(NH_4)_2CO_3$; H_2O darf in Berührung damit keine saure Reaktion annehmen, Weinsäure kein Sb_4O_6 entziehen.

Zerfällt bei Luftabschluss erh. beim Sied. des S in $Sb_2S_3 + 2S$ (Mitscherlich, J. pr. 19. 455); verbrennt bei Luftzutritt mit Flamme (Vogel, Schw. 33. 291); feucht einige Tage, trocken einige Monate der Luft dargeboten, gibt es etwas durch Weinsäure ausziehbares Sb_4O_6 (Otto, A. 26. 88). Cl in wässeriger Lsg. oxydirt es (Pagenstecher, N. Tr. 3. 1, 391). HCl färbt es in der Kälte grau unter Umwandlung in Sb_2S_3 und S_2 (Geiger, Repert. 9. 274), löst es in der Wärme zu $SbCl_3$ unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von S. NH_3 löst es bei Ueberschuss in der Kälte, leicht beim Erwärmen; beigemengtes Sb_2S_3, Sb_4O_6, auch überschüssiger S bleiben ungelöst; Lsg. setzt auf Säurezusatz wieder Sb_2S_5 ab (Geiger, Mag. Pharm. 29. 241). HNO_3 oxydirt es (Pagenstecher l. c.). CS_2 entzieht beim Kochen S, in 1/4 Stunde 2% (Rammelsberg, P. A. 52. 204); nach Mitscherlich 2 At. unter Bildung von Sb_2S_3; aus Schlippe'schem Salze, auch aus $SbCl_5$ bereitetes Sb_2S_5 zeigt immer so ziemlich gleiche Zusammensetzung entsprechend Sb_2S_5; aus saurer Lsg. gefälltes enthält keinen oder nur wenig S beigemengt; das Verhalten gegen CS_2 ist jedoch ziemlich ungleich; in manchen Fällen wird so viel S entzogen, dass Sb_2S_3, selten Sb_2S_4, noch seltener eine S-ärmere Verbindung zurückbleibt; die Menge des extrahirbaren S schwankt zwischen 3,5 und 13,8%; auch sind die verschiedenen Präparate beim Trocknen bei 110° nicht beständig, sondern erleiden unter Oxydation einen Gewichtsverlust (Wilm, Fr. 30. 428). In mässig konz. Kalilauge lösl. unter Abscheidung von $KSbO_3$; die verd. Lsg. gibt mit $HKCO_3$ einen Niederschlag von K_3SbS_4 (Rammelsberg); NaOH verhält sich ebenso (Geiger; Mitscherlich); auch $Ba(OH)_2$ (Rammelsberg). K_2CO_3 wirkt in der Kälte kaum ein, in der Wärme wie KOH. Unter einer Lsg. von $AgNO_3$ zuerst braun, dann schwarz werdend unter Bildung von Ag_3SbS_4 und $HSbO_3$; ebenso gegen $CuSO_4$ sich verhaltend (Rammelsberg). Terpentinöl entzieht beim Kochen, wie CS_2, etwas S. Geht mit Sulfiden der Alkalimetalle beim Zusammenschmelzen oder durch Lösen in den wässerigen Lsgn. derselben, durch Lösen in wässerigen Alkalien, auch Carbonaten beim Kochen unter Bildung schwerlösl. Antimoniate Verbindungen ein, die auch durch Zusammenschmelzen oder Kochen von Sb_2S_3 mit Alkalien, Carbonaten und S, auch durch Einleiten von H_2S in Lsgn. von Orthoantimoniaten entstehen. Aus den Lsgn. der Alkaliverbindungen entstehen auf Zusatz von Schwermetallsalzlsgn. die Verbindungen dieser als Niederschläge; sie enthalten zu-

meist 3 At. Metall, sind R_3SbS_4 Orthosulfantimoniate; die Alkaliverbindungen sind farblos oder gelblich, lösl. in H_2O, unlösl. in Alk.; ihre Lsgn. zersetzen sich an der Luft allmählich unter Bildung von Carbonaten, Thiosulfaten und Sb_2S_3; Säuren, auch CO_2, fällen daraus Sb_2S_5 unter Entwickelung von H_2S; die Verbindungen mit Schwermetallen sind gelb, rothgelb, braun, auch schwarz, zersetzen sich bei Luftabschluss erh. in R_3SbS_3 und S; sind zumeist unlösl. in H_2O (Rammelsberg).

Anwendung. Als Arzneimittel; zum Vulkanisiren von Kautschuk.

Antimonoxysulfide.

$2Sb_2S_3.Sb_2O_3$ oder Sb_2S_2O.

Vorkommen. In der Natur als Antimonblende oder Rothspiessglanz in klinorhombischen Kryst. (Bernhardi, Br. Arch. **21.** 4, auch Blum, Pseudomorphosen); SG. 4,6, weicher als Gips, kirschroth, wenig durchscheinend, sehr leicht schmelzbar, in heisser HCl unter Entwickelung von H_2S lösl., gibt im H-Strome geglüht H_2S, H_2O und Sb (Rose, P. A. **3.** 452).

Bildung. Beim Leiten von H_2O-Dampf über glühendes Sb_2S_3 als orangefarbenes Sublimat (Regnault); beim Kochen von SbSJ mit ZnO und H_2O nach: $2SbSJ + ZnO = Sb_2S_2O + ZnJ_2$ und Ausziehen des überschüssigen ZnO mit HCl als rothbraunes Pulver (Schneider, P. A. **110.** 147).

Antimonzinnober.

$Sb_2S_3.Sb_2O_3$

Bildung. Beim Erwärmen von 5 Thln. $SbCl_3$ mit 6 Thln. $Na_2S_2O_3$ und 10 Thln. H_2O nach: $4SbCl_3 + 3Na_2S_2O_3 + 6H_2O = Sb_2S_3.Sb_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 12HCl$ (Unger; Strohl, Journ. Pharm. [3] **16.** 11); beim mässigen Erwärmen einer Lsg. von $SbCl_3$, vom SG. 1,35, mit einer Lsg. von 1,5 Thln. $Na_2S_2O_3$ in 3 Thln. H_2O (Böttger, Ch. C. **1857.** 333); beim Mischen von 4 Vol. gelöstem $SbCl_3$ vom SG. 1,19 mit 6 Vol. H_2O und 10 Vol. einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ von gleichem SG. und langsamen Erwärmen im Wasserbade auf 55° (Mathieu-Plessy, Pharm. C. Bl. **1855.** 905).

Eigenschaften. Carminrothes, sammetartiges, wenn feucht feuriger gefärbtes, an der Luft unveränderliches Pulver; beim Erhitzen dunkler werdend, schmilzt zur schwarzen Masse (Strohl). Nach Wagner (Jahrb. **1858.** 235) ist die Zusammensetzung $2Sb_2S_3.Sb_2O_3$; somit wäre Antimonzinnober identisch mit Rothspiessglanz; enthält beträchtliche Mengen von $SbCl_3$ (Pettenkofer); ist ein Gemenge von Sb_2S_3 mit SbOCl und S, welche durch HCl, resp. Terpentinöl ausgezogen werden können, wobei Sb_2S_3 zurückbleibt (Ackermann, Wagner's

Jahrb. **1862**. 672); ist nur Sb_2S_3 in besonderer Vertheilung; enthält 1% H_2O (Mathieu-Plessy). Wird von verd. Säuren, auch H_2S nicht verändert; durch Alkalien leicht zersetzt.

Anwendung. In der Oelmalerei, auch als Wasser- und Leimfarbe.

Gemenge von Antimonsulfid und Antimonoxyd.

Als solche sind die theils auf trockenem, theils auf nassem Wege darstellbaren: Antimonrubin, Spiessglanzsafran oder Crocus Antimonii, Spiessglanzglas und der Kermes, auch Mineralkermes oder Antimonkermes, zu betrachten; ob in ihnen ein Oxysulfid von bestimmter Zusammensetzung enthalten ist, ist sehr fraglich.

Antimonrubin. Durch Schmelzen von 5 Thln. Sb_2S_3 mit 1 Thl. K_2CO_3 und Trennen der oberen Schichte von $K_2Sb_2S_4$ von der unteren, die schwarz, von glänzendem, muschligem Bruche, zerrieben ein dunkelrothes Pulver ist. Zusammensetzung nicht konstant; besteht aus viel Sb_2S_3 und sehr wenig Sb_4O_6.

Spiessglanzsafran, Metallsafran, Crocus antimonii: a) K-freier; durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Sb_2S_3 mit 3 Thln. Sb_4O_6 oder einer entsprechenden Menge von Sb_2O_4 oder Sb_2O_5 (Proust); durch Vertheilen von frischgefälltem, amorphem Sb_2S_3 in Lsg. von $SbCl_3$ und Zusatz von H_2O, bis Sb_4O_6 sich auszuscheiden beginnt, wobei es mit Sb_2S_3 zusammentritt (Berzelius); braungelbes Pulver, wird durch H_2S oder $(NH_4)_2S$ in Sb_2S_3 verwandelt. — b) K-haltiger; beim Ausziehen der durch Glühen von 1 Thl. Sb_2S_3 mit 0,5 bis 1 Thl. K_2CO_3 oder mit 1 Thl. KNO_3 erhaltenen Masse mit heissem H_2O bleibt ein gelbbraunes Gemenge von $K_2Sb_2S_4$ mit Sb_4O_6 und $K_2Sb_2O_4$ zurück, das 12 bis 16% K_2O enthält (Liebig); beim Behandeln von kryst. Sb_2S_3 mit kochender, von amorphem mit kalter KOH-Lsg. bleibt ein ähnliches Gemenge ungelöst (Berzelius); wenn Sb_2S_3 nicht im Ueberschuss, so nimmt KOH-Lsg. alles Sb auf; diese sogen. vollkommene Lsg. enthält $3Sb_2S_3$ auf $1Sb_2O_3$; wird mehr Sb_2S_3 zur Lsg. zugesetzt, so wird überwiegend Sulfosalz gelöst, $K_2Sb_2O_4$ mit Sb_2S_2O (?) zusammen bleibt ungelöst, die Lsg. enthält mehr Sulfosalz als die vollkommene Lsg.; auf Zusatz von Säuren fällt deshalb aus dieser sogen. unvollkommenen Lsg. amorphes Sb_2S_3 bei gleichzeitiger reichlicher Entwickelung von H_2S; auf Zusatz von $HKCO_3$ fällt aus den Lsgn. von Sb_2S_3 in KOH ein schmutzigbrauner Niederschlag von $K_2Sb_2S_4$ und Sb_2S_2O; durch K_2CO_3 tritt anfangs keine Fällung ein, später wird die Flüss. durch sich abscheidendes $K_2Sb_2S_4$, gemengt mit etwas $K_2Sb_2O_4$, gallertartig (Berzelius; Liebig); der Crocus Antimonii schmilzt zum klaren, gelblichen Glase; verd. HCl löst daraus $K_2Sb_2O_4$ und entzieht dem $2Sb_2S_3, Sb_2O_3$ einen Theil des Oxyds (Berzelius).

Spiessglanzglas, Vitrum Antimonii. Durch Rösten von Sb_2S_3 bei einer T., bei der es weder schmilzt, noch mit Flamme verbrennt, sodann Steigern der T. bis zur mässigen Rothglut, so dass sich Sb_2O_4 bildet, und Zusammenschmelzen dieses mit 0,05 kryst. Sb_2S_3 und rasches Ausgiessen der geschmolzenen Masse; 100 Thle. Spiessglanzasche geben mit 3,35 Sb_2S_3 ein rothes, durchsichtiges, mit 4,39 ein gelbrothes,

durchsichtiges, mit 5,28 ein hyazinthrothes, durchsichtiges, mit 6,69 ein dunkelhyazinthrothes, durchscheinendes Glas (Werner, J. pr. **12.** 53); 8 Thle. Sb_4O_6 geben mit 1 Thl. Sb_2S_3, die höheren O-Verbindungen mit weniger S, als zur Darstellung von Crocus erforderlich, ebenfalls solche Gläser (Proust). Glänzend, rothschwarz, im durchfallenden Lichte hyazinthroth; Zusammensetzung nicht konstant (Proust; Soubeiran, Journ. pharm. **10.** 528).

Kermes, Mineralkermes, Antimonkermes, von Glauber schon 1658 dargestellt, von Lemery 1707, sowie den Karthäuser Mönchen La Ligerie und Simon 1720 nach verbesserten Methoden bereitet und nach den letzteren Pulvis Carthusianorum genannt; früher ein sehr geschätztes therapeutisches Mittel, jetzt obsolet. Aeltere Literatur: Brandes (Br. Arch. **37.** 257; Schw. **62.** 209); Buchner (Repert. **13.** 169, 203); Bucholz (Berl. Jahrb. **29.** 1, 26); Cluzel (A. ch. **63.** 155); Duflos (Br. Arch. **31.** 94; **36.** 278; Schw. **62.** 210; **67.** 269; Kastn. Arch. **19.** 61, 289); Fourcroy (Crell's Ann. 1788. **1.** 423); Fuchs (P. A. **31.** 578); Gay-Lussac (A. ch. **42.** 87); Geiger (Repert. **9.** 274; Mag. Pharm. **29.** 229); Geoffroy (Mém. de l'acad. Par. **1734.** 593; **1735.** 94); Hennsmann (Taschenb. **1822.** 184); Henry (Journ. Pharm. **14.** 545); Jahn (N. Br. Arch. **22.** 43); Liebig (Mag. Pharm. **35.** 120; A. **7.** 1; **31.** 57); Otto (A. **26.** 88); Pagenstecher (Repert. **14.** 194. 545); Phillips (Ann. Phil. **25.** 378); Rammelsberg (P. A. **52.** 204); Robiquet (A. ch. **81.** 317); H. Rose (P. A. **17.** 324; **28.** 481; **47.** 323); Schrader (N. Gehl. **3.** 159); Soubeiran (Journ. Pharm. **27.** 294); Thénard (A. ch. **32.** 257); Thomson (Schw. **17.** 396); Trommsdorff (A. Tr. **8.** 1, 128); Vogel (Schw. **33.** 291).

Das nach den älteren Vorschriften bereitete Präparat enthält variable Mengen von amorphem Sb_2S_3, $R_2Sb_2S_4$ und äusserst wechselnde, bis zwei Drittel betragende Mengen von Sb_4O_6.

Darstellung. Nach der 1806 preisgekrönten Vorschrift von Cluzel werden 6 Thle. Sb_2S_3 mit 128 Thln. kryst. Na_2CO_3 in der zehnfachen Menge H_2O gelöst, die Lsg. wird 30 bis 50 Min. gekocht, heiss filtr. und langsam erkalten gelassen; das kryst. Sb_2S_3 löst sich langsam, auch beim Kochen nur wenig, scheidet sich beim Erkalten ab; die erkaltete Lsg. wird neuerlich mit Sb_2S_3 gekocht und daraus beim Erkalten wieder Kermes gewonnen. Nach Liebig wird besser amorphes, durch Lösen von gepulvertem Spiessglanz in siedender Kalilauge und Fällen mit H_2SO_4 bereitetes Sb_2S_3 zur Darstellung benutzt; dieses wird in 3 Thle. getheilt, jeder für sich abfiltr. und ausgewaschen; zu 2,7 Thln. kryst. Na_2CO_3, gelöst in 34 Thln. H_2O, wird der erste Theil amorphen Sb_2S_3 zugesetzt und durch Aufkochen gelöst; der beim Erkalten sich abscheidende Kermes wird abfiltr., das Filtr. mit dem zweiten Theile Sb_2S_3 gekocht, das erkaltete Filtr. davon noch mit dem dritten Theil Sb_2S_3 gekocht und ebenso behandelt; sämmtliche Niederschläge von Kermes werden gut gewaschen, mit einander gemischt und bei sehr gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Rothbraunes Pulver, im wesentlichen aus amorphem Sb_2S_3 bestehend, enthält oft Kryst. von Sb_4O_6, auch von $Na_2Sb_2O_4$

beigemengt; durch Weinsäure in mässiger Wärme werden diese gelöst; nach Liebig soll Kermes ca. 30% Sb_4O_6 enthalten, entsprechend $2Sb_2S_3 . Sb_2O_3$ (vergl. Antimonoxysulfid); löst sich in KOH unter Zurücklassung von Antimonsafran; um konstante Wirkungen mit dem Präparate zu erzielen, ist in neuerer Zeit oxydfreier von oxydhaltigem Kermes unterschieden worden, und für die Darstellung des ersteren die Vorschrift Liebig's zur Bereitung von amorphem Sb_2S_3, für die des oxydhaltigen dessen oben gegebene Vorschrift benützt worden.

Antimonsulfochloride. **SbSCl.** In reinem Zustande nicht bekannt, nur mit $SbCl_3$ oder Sb_2S_3. Entsteht durch Kochen von fein gepulvertem Sb_2S_3 mit $SbCl_3$, wobei ca. $^1/_{14}$ bis $^1/_{15}$ des ersteren ohne Entwickelung von H_2S sich löst; beim Erkalten bildet sich eine braune, krystallinisch erstarrende Masse $2SbSCl . 14SbCl_3$; sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich; absoluter Alk. entzieht $SbCl_3$ und lässt röthlichgelbes, amorphes $2SbSCl . 3Sb_2S_3$ zurück; beim Erhitzen oder Erwärmen mit HCl wird $SbCl_3$ verflüchtigt, resp. gelöst, Sb_2S_3 bleibt zurück (Schneider, P. A. **108**. 407).

$SbSCl_3$ entsteht bei der Einwirkung von trockenem H_2S auf $SbCl_5$ unter Wärmeentwickelung und Entweichen von HCl. Weisse, krystallinische, leicht schmelzbare, bei stärkerem Erhitzen in S und $SbCl_3$ zerfallende Masse; hygroskopisch, an trockener Luft unveränderlich; mit H_2O Algarotpulver und S, mit Weinsäure Sb_2S_3 mit etwas Sb_4O_6 gebend (Cloëz, A. ch. [3] **30**. 374).

Antimonsulfojodid SbSJ entsteht bei der Einwirkung von J auf Sb_2S_3 neben SbJ_3, auch beim Eintragen von Sb_2S_3 in schmelzendes SbJ_3 und Behandeln der fest gewordenen Masse mit verd. HCl zur Lsg. von überschüssigem SbJ_3. Lebhaft metallisch glänzende, dunkel rothbraune Kryst.; wird von H_2O und ZnO unter Bildung von Sb_2S_2O, auch durch konz. Säuren zersetzt (Schneider, P. A. **110**. 147).

Antimon und Phosphor.

Durch Zusammenschmelzen von Sb mit der gleichen Menge HPO_3 und Kohle, oder auch ohne diese (Pelletier); durch Eintragen von P in geschmolzenes Sb (Landgrebe, Schw. **53**. 469) als weisser, spröder, metallglänzender Körper von blättrigem Bruche (Pelletier), von feinkörnigem Bruche, in der Farbe etwas blauer als Sb (Landgrebe). Durch Einwirkung von P auf $SbBr_3$, beide in CS_2-Lsg., entsteht ein rother, in Ae., CS_2, Benzol unlösl., pulveriger Körper; angeblich SbP (Ramsay und Mac Ivor, B. **6**. 1362).

Antimonsulfophosphat $SbPS_4$, aus $SbCl_3$ und P_2S_5 oder aus Sb_2S_3 und PCl_5 als in H_2O unlösl., durch Säuren und Basen zersetzliche Kryst. (Glatzel, B. **24**. 3886).

Antimon und Arsen.

Die beiden Elemente lassen sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen. 7 Thle. Sb und 1 Thl. As geben eine graue,

harte, sehr spröde, leichtschmelzbare Masse (Bergmann); 15 Thle. Sb und 20 Thle. As vereinigen sich ohne Feuererscheinung zur spröden, blättrigkrystallinischen Masse, weisser als Sb, leicht schmelzbar; in Weissglut bei Luftabschluss verflüchtigt sich alles As, im H-Strome schon bei schwächerer Glühhitze (Liebig). Durch Zusammenschmelzen in entsprechenden Mengen bildet sich krystallinisches Sb_2As von SG. 6,46 (Descamps, C. r. **86**. 1065). Das Mineral Allemontit ist $SbAs_3$.

von Sommaruga.

Wismuth.

Bi; AG. 207,50; MG. nicht bekannt, in Dampfform beginnt Bi_2 zu dissociiren. W. 3 und 5.

Geschichtliches. Des metallischen Bi gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrh. und stellt es zwischen Sn und Fe; Paracelsus im 16. Jahrh. spricht von „Wissmat“ als von einem Halbmetall; Agricola nennt es bisemutum, auch plumbum cinereum, und erklärt es für ein wahres Metall. Die Eigenschaften des Bi wurden erst von Pott 1739, Geoffroy 1753, vor allem von Bergmann genauer kennen gelehrt (Kopp, Gesch. Bd. 4. 110). Den Namen leitet Wibel (Jahrb. der Hamb. wissenschaftl. Anst. 1891; Ch. C. 1892 [1] 52) vom Schneeberger Reviere „Wiesen“ ab, wo „gemuthet“ wurde, d. h. das Aufsuchen von Erzen gesetzlich gesichert war; Wiesenmutung, Wiesemut war zuerst der Name des Bergrevieres, dann der des dort gefundenen Metalls.

Vorkommen. Nicht sehr verbreitet; findet sich zumeist gediegen; kryst., baumförmig, federartig, gestrickt, selten drahtförmig; häufiger derb, eingesprengt; oft As, auch Te (Bolivia) enthaltend; die wichtigsten Fundorte: Schneeberg, Annaberg, Marienberg in Sachsen; Joachimsthal in Böhmen; Wittichen; Meymac in Frankreich (Carnot, Bl. 20. 483); Cornwall, Devonshire; Wermland (Sjögren, B. 12. 1723). Bolivia. Peru, Chili (Domeyko, C. r. 85. 977), Tasmanien (Ulrich, B. H. Z. 35. 447). Als mineralogische Seltenheiten seien erwähnt: Wismuthocker Bi_2O_3, Wismuthglanz Bi_2S_3, Bjelkit $2PbS.Bi_2S_3$, Galenobismuthit $PbS.Bi_2S_3$, Nadelerz $4PbS.Bi_2S_3 + 2Cu_2S.Bi_2S_3$, Kobellit $3PbS.Bi_2S_3 + 3PbS.Sb_2S_3$, Kupferwismuthglanz $3Cu_2S.Bi_2S_3$, Nickelwismuthglanz ohne bestimmte Formel, Tetradymit Bi_2Te_3, Bismuthit $4Bi_2O_3.3CO_2.4H_2O$.

Darstellung. Das ältere Verfahren beschränkte sich darauf, aus dem grobgepochten Erze durch Erhitzen in geneigt liegenden Thonröhren das Metall zum Schmelzen zu bringen und so mechanisch von der Gangart zu trennen, sogen. Saigerarbeit; die noch nennenswerthe Mengen Bi enthaltenden Rückstände wurden auf Co-Verbindungen verarbeitet und dabei noch etwas Bi gewonnen. Wegen seiner

Unvollkommenheiten ist dieses Verfahren auf den sächsischen Blaufarbenwerken, die bei weitem die grösste Menge des im Handel vorkommenden Bi produziren, aufgegeben worden. Gegenwärtig werden die Bi und Co enthaltenden Erze geröstet, dadurch S und ein Theil des As entfernt, sodann unter Zusatz von Kohle, Fe und Schlacken eingeschmolzen; es bilden sich zwei Schichten, von denen die spezifisch leichtere Kobaltspeise im Wesentlichen aus Kobaltarsenid, die spezifisch schwerere aus Bi-Metall besteht; das leichter schmelzbare, somit länger flüssig bleibende Bi wird nach dem Erstarren der Speise durch Abstechen getrennt. Das Roh-Bi enthält noch S, As, Sb, Pb, Ag, Fe, Co, Ni und wird durch Einschmelzen auf einer geneigten Eisenplatte zum Abfliessen gebracht; die anderen Schwermetalle bleiben als sogen. Gekrätze zurück, etwas As verflüchtigt sich; das sogen. Raffinatwismuth wird gewöhnlich in halbkugeligen Formen zum Erstarren gebracht und als Wismuthbrode in den Handel gebracht. Solches Bi von den sächsischen Werken enthält 0,188 Ag, 0,090 Cu, 0,255 As (erste Sorte); 0,075 Ag, 0,040 Cu, 0,026 Fe (Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken); 0,083 bis 0,621 Ag, 0,156 bis 0,258 Cu, 0,140 Fe, auch (einmal gefunden) 0,559 Sb (Schneider, J. pr. [2] **23.** 75); nach späteren Untersuchungen 0,066 bis 0,070 Ag, 0,018 bis 0,084 Pb, 0,019 bis 0,027 Cu, Spuren bis 0,017 Fe, Spuren bis 0,042 S, auch 0,011 As (R. Schneider, J. pr. [2] **44.** 23); die Verunreinigungen variiren stark, betragen oft ganze Prozente (Classen, ib. 411). Bi von Bolivia und den sächsischen Werken enthält oft 0,075 bis 0,437% Ag, so dass die daraus dargestellten Bi-Präparate durch einen Ag_2O-Gehalt lichtempfindlich werden (Schneider, J. pr. [2] **23.** 75); seltener findet sich ein Te-Gehalt (Genth, Sill. [2] **27.** 247; Forbes, Phil. Mag. [4] **29.** 1; Schneider l. c.), der, in die Bi-Präparate übergehend, sich durch einen unerträglich stinkenden Athem, ja solcher Ausdünstung nach dem Gebrauche derselben zu erkennen gibt (Brownen, A. P. [3] **10.** 265).

Reinigung. a) Auf trockenem Wege. Durch Schmelzen mit KNO_3 werden vor allem die Verunreinigungen oxydirt und in eine Schlacke übergeführt. Vortheilhafter schmilzt man 100 Thle. Bi mit 7 Thln. KCN und 2 Thln. S, wobei As, Sb und Cu gleichzeitig entfernt werden; der Verlust an Bi beträgt nicht mehr als 10% (Smith, Ph. C. **17.** 379). Durch Schmelzen mit einem Gemenge von Na_2CO_3 und 2 bis 5% $KClO_3$ während einer Viertelstunde wird auch das ganze Fe entfernt, was nach allen anderen Methoden nicht gelingt (Thürach, J. pr. [2] **14.** 309). Durch fraktionirte Krytallisation von geschmolzenem, Ag-haltigem Bi erstarrt zuerst Ag-armes Bi, die Hauptmenge Ag sammelt sich im flüssig gebliebenen Theile an und erstarrt mit diesem (Winkler, J. pr. [2] **23.** 298); auch die Trennung von Pb gelingt auf diesem Wege fast vollständig, die ersten Kryst. sind immer Pb-ärmer. Durch dreimaliges Schmelzen und Erstarrenlassen geht der Pb-Gehalt von 5,3% auf 0,5%, durch fünfmaliges von 14,6% auf 0,5% herab (Matthey, Ch. N. **55.** 71); ein etwaiger Au-Gehalt kann durch Einschmelzen mit 2% Zn getrennt werden; der Abzug enthält alles Au neben Bi, Zn und ZnO, das Bi wird frei von Au (Matthey l. c.). Zur Reinigung von Cu-haltigem Bi wird in das geschmolzene Bi Na_2S eingerührt,

dadurch Cu_2S in die Schlacke übergeführt und durch Wiederholung der Operation werden aus 105 kg unreinem 94 kg reines Bi gewonnen (Matthey, Ch. N. 63. 30). — b) Auf nassem Wege. 1. Durch Lösen des käuflichen Bi in HNO_3, Fällen der klar abgegossenen Lsg. durch H_2O und Reduziren des $BiO(NO_3)$ mit schwarzem Flusse oder im Kohlentiegel. — 2. Zur Darstellung von As-freiem Bi wird das käufliche Metall statt in kalte HNO_3 in auf 75 bis 90° erw. HNO_3 vom SG. 1,2 eingetragen, wobei statt des lösl. $BiAsO_3$ in verd. HNO_3 und konz. Lsg. von $Bi_2(NO_3)_3$ unlösl. $BiAsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ entsteht; die nach längerem Stehen geklärte, nicht verd. Lsg. wird über Asbest abfiltr., entweder zur Krystallisation gebracht oder durch Fällung auf $BiO(NO_3)$ verarbeitet; die Ausbeute an letzterem ist durchschnittlich der Menge des in Arbeit genommenen Metalles gleich, es ist völlig frei von As (Schneider, J. pr. [2] 20. 418). — 3. Die schwach saure Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ wird mit einer ges. Lsg. von Oxalsäure gefällt, der entstehende Niederschlag ist Fe-freies $Bi_2(C_2O_4)_3 + 15H_2O$; er muss, bei gewöhnlicher T. entstanden, bald abfiltr. werden, da sonst basisches Salz $(BiO)_2C_2O_4$ entsteht und gleichzeitig $Fe_2(OH)_6$ in den Niederschlag eingeht; das getrocknete Oxalat liefert durch Erhitzen über dem Gasbrenner nach: $Bi_2(C_2O_4)_3 = Bi_2 + 6CO_2$ reines Metall (Thürach, J. pr. [2] 14. 309). — 4. Das käufliche Metall wird in HNO_3 gelöst, die Lsg. mit soviel H_2O verd., dass eben keine Trübung eintritt, sodann mit NaOH gefällt und der Niederschlag durch Zusatz von einer der zur Fällung nothwendig gewesenen gleichen Menge von NaOH und Glycerin in Lsg. gebracht. Etwa vorhandene Metalle der Fe-Gruppe bleiben ungelöst zurück und werden nach längerem Stehen abfiltr.; die Lsg. enthält etwa vorhandenes As als $BiAsO_4$, ausserdem Ag und Cu; lässt man sie mit der vier- bis fünffachen Menge in H_2O gelösten Zuckers an einem mässig warmen Orte stehen, so scheidet sich Ag als solches, Cu als $Cu_2(OH)_2$ ab; das Filtr. gibt zum Sied. erh. Bi als sich gut absetzenden, grauen Metallschwamm, Zn und ähnliche Metalle bleiben gelöst. Das schwammige Bi wird mit H_2O, 1%iger H_2SO_4, dann wieder mit H_2O gewaschen und nach dem Trocknen unter einer Decke von Kienruss im Tiegel eingeschmolzen; es ist völlig frei von As (Löwe, Fr. 22. 498).

Eigenschaften. Röthlichweisses, stark glänzendes, mässig hartes, sprödes, bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbares Metall, kryst. hexagonal (G. Rose, P. A. 77. 143). Schöne Kryst. erhält man durch Einschmelzen im Tiegel, zeitweisen Zusatz von etwas KNO_3 und ziemlich rasches Erstarren des ausgegossenen Metalles bis etwa zur Hälfte, Durchstossen der oberflächlichen Schicht mit einer glühenden Kohle und Abgiessen des flüssigen Restes (Quesneville, Journ. Pharm. 16. 554). Man giesst das mit 5% KNO_3 während einer halben Stunde über dem einfachen Gasbrenner geschmolzene Metall nach sorgfältiger Entfernung der Schlacke in eine völlig trockene Holzbüchse und lässt langsam erstarren; wenn nur noch im Zentrum flüssiges Metall vorhanden, wird dieses wie üblich abgegossen; das in der Büchse fest gewordene Metall ist schön kryst., zum Theil finden sich vollkommen ausgebildete Rhomboëder (Böttger, Jahrb. phys. Vereins Frankfurt 1872/73. 19). SG. 9,935 (Deville, J. pr. 65. 345); 9,861 für käuf-

liches (Bergmann); 9,833 desgl. (Herapath); 9,823 bei 12° (Holzmann, P. A. **110.** 21); 9,822 für käufliches (Brisson); 9,820 (Chandler Roberts und Wrightson, Nat. **24.** 470); 9,799 bei 19° (Marchand und Scheerer, J. pr. **27.** 193); 9,783 für käufliches (Marchand und Scheerer); 9,759 auf Vakuum und H_2O von 3,9° bezogen (Schröder, P. A. **106.** 226); 9,7474 für ganz reines, durch Elektrolyse ganz von Pb befreites (Classen, B. **23.** 938); 9,677 für rasch erkaltetes (Deville l. c.); 9,6542 für gereinigtes (Karsten). Durch starken Druck wird SG. kleiner; unter einem Druck von 200000 Pfund ist das Metall sehr spröde, auf dem Bruch wie Stahl, selbst unter dem Mikroskop kaum krystallinisch; SG. 9,556 (Marchand und Scheerer l. c.). S. 249° (Crighton); 264° (Rudberg); 265° (Erman, P. A. **20.** 283); von elektrolytisch dargestelltem 264°; von käuflichem, sogen. absolut reinem 265 bis 269°; von purissimum 269 bis 270°, auch 271,8° (Classen, J. pr. [2] **44.** 411); 268,3° (Riemsdyk, Ch. N. **20.** 32); 270° (Person); Erstarrungspunkt 260 bis 261° (Lüdeking, N. Rd. **4.** 244). Der Ausdehnungskoëffizient bei 40° nach der Axe 0,00001621, normal zur Axe 0,00001208 (Fizeau, C. r. **68.** 1125); die mittlere Ausdehnung zwischen 270 und 303° ist nur vier Fünfzehntel von der des Hg; zwischen 270° und dem Erstarrungspunkt viel kleiner als die von H_2O; im Momente des Erstarrens 3% für Bi gegen 9% für H_2O (Lüdeking, P. A. [2] **34.** 21). Beim Erstarren dehnt es sich so beträchtlich aus, dass ein in eine Glasröhre aufgesogener Faden von geschmolzenem Bi, auch von Legirungen desselben, dieselbe nicht selten mit einem heftigen Knalle in lange Glasfäden zersprengt (Böttger, Jahrb. phys. Vereins zu Frankfurt **1872/73.** 16). Geschmolzenes Bi hat ein abnormes SG.; dasselbe ist am grössten nahe dem Erstarrungspunkte bei 268 bis 270° (Lüdeking, P. A. [2] **34.** 21); 10,055, somit nennenswerth höher als das des festen (Roberts und Wrightson l. c.). Die absolute Festigkeit ist für 1 qcm für gegossenes Metall 1315 bis 2630 kg, für gehämmertes oder gewalztes 1775 bis 2650 kg, für hart gezogenen Draht 2745 bis 5075 kg, für geglühten Draht 2170 bis 2290 kg. Die spez. Wärme 0,0288 (Dulong und Petit); 0,0305 (Kopp, Suppl. **3.** 290); 0,0308 (Regnault). In hoher T., bei schwacher Weissglut flüchtig; kann im H-Strome dest. werden; Sied. zwischen 1090 und 1600° (Carnelley und Williams, Ch. N. **39.** 286); bei 1450° noch nicht flüchtig, bei 1700° leicht verdampfend (Biltz und V. Meyer, B. **22.** 725). D. 10,125 und 11,983, berechnet für Bi_2 14,4, für Bi 7,2; somit dissociirend (Biltz und V. Meyer). Ueber das Spectrum des Dampfes vergl. Thalén (A. ch. [4] **18.** 235).

Amorphes Bi. Durch Erhitzen von kryst. Bi in einem N-Strome und Kondensation der grünlichen Dämpfe als grauer Staub; entsteht nicht im H- oder CO_2-Strome; die Analyse gibt 99,6% Bi und ist das sogen. amorphe Bi vom SG. 9,665 und S. 410° ein Gemenge von Metall und etwas Bi_2O_3, wohl aus dem O-Gehalte des N stammend (Hérard, C. r. **108.** 293).

AG. durch Ueberführen von Bi in Bi_2O_3 gefunden zu 207,995 (Schneider, P. A. **82.** 303); auf gleiche Weise 207,33 (Löwe, Fr. **22.** 498); 208,90 (Classen, B. **23.** 938); die im angewendeten Bi enthaltenen Verunreinigungen von 0,016 Cu, Fe Spur, 0,025 As für aus $BiO(NO_3)$ dargestelltes, von 0,047 Ag, 0,049 Pb, 0,019 Cu, Fe Spur,

0,024 As für aus BiOCl dargestelltes Metall können auf AG. keinen Einfluss haben (Schneider, J. pr. [2] **42**. 553; **44**. 23); sind doch von Einfluss (Classen, J. pr. [2] **44**. 411); durch Reduktion von Bi_2O_3 zu Bi 208,60 (Marignac, Fr. **23**. 120); durch volumetrische Bestimmung von Cl in $BiCl_3$ 210,46 (Dumas, A. ch. [3] **55**. 176); durch gewichtsanalytische Bestimmung des Cl 209,35, durch volumetrische 211,58 (Muir, Ch. N. **44**. 236). Meyer und Seubert berechneteu AG. zu 207,5. MG. nicht bestimmbar, liegt zwischen Bi_2 und Bi (Biltz und V. Meyer l. c.). Die W. ist 3 und 5; letztere nachweisbar durch Addition von Cl_2 und Br_2 zu $Bi(C_6H_5)_3$ unter Bildung von sehr beständigen, gut charakterisirten Verbindungen (Michaelis, B. **20**. 52). Die Bi-Verbindungen sind für Thiere giftig (Dalche und Villejeau, C. Bl. f. medic. W. **25**. 950).

H reduzirt Bi-Verbindungen in Glühhitze; in O oder Luft erh. verbrennt Bi zu Bi_2O_3; mit Cl vereinigt es sich unter Feuererscheinung, trockenes Cl wirkt sehr langsam (Cowper, Ch. N. **47**. 70); in HCl unlösl.; mit Br verbindet es sich schwieriger als Sb, mit J beim Zusammenschmelzen leicht, ebenso mit S, Se und Te; in H_2SO_4 lösl. beim Erwärmen unter Entwickelung von SO_2; lösl. in kalter und warmer HNO_3, in Königswasser; mit P nur schwierig vereinbar; mit As, Sb und den Metallen beim Zusammenschmelzen leicht zu vereinigen; die Legirungen des Bi sind leicht schmelzbar, vergl. Newton's, Rose's, Wood's Legirung; Sn, Zn, Cd und Fe fällen Bi aus seinen Lsgn. vollständig als grauschwarzes, glanzloses Pulver; Pb wirkt nur kurze Zeit ein; As, Sb und Cu zersetzen die Lsgn. nicht (Fischer, P. A. 8. 497); Cu fällt Bi, aber nur sehr langsam und unvollständig (Jacquelain, J. pr. **14**. 1); in mit HCl versetzter Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ bedeckt sich Cu sogleich mit einem grauen Häutchen, das allmählich zu kleinen, blätterigen Kryst. wird; in der Wärme setzt sich alles Bi als kryst. Anflug auf das Cu ab (Reinsch, J. pr. **24**. 248); aus $HgCl_2$ verdrängt Bi das Hg; es gibt mit Hg ein Amalgam, aus dem erst bei 440° alles Hg entweicht (Souza, B. **9**. 1050).

Nachweis. Bi-Lsgn. werden durch H_2S braunschwarz gefällt; der Niederschlag ist in Alkalisulfiden unlösl., in HNO_3 llösl.; NH_3, ätzende Alkalien, auch $Ba(OH)_2$ fällen weisses $Bi(OH)_3$, aus dem $BiCl_3$ basisches Salz; aus konz. Lsgn. fällt beim Kochen H_2O-freies, gelbes Bi_2O_3 (Stromeyer, P. A. **26**. 549); der Niederschlag ist auch beim Kochen in überschüssigem KOH unlösl. (Stromeyer); H_2O fällt aus wenig freie Säure enthaltenden Lsgn. die betreffenden basischen Salze; Alkalikarbonate fällen weisses $(BiO)_2CO_3$, etwas lösl. im Ueberschusse; Karbonate von Ca, Sr, Ba und Mg fällen Bi vollständig als $Bi(OH)_3$ (Liebig, Mag. Pharm. 35. 114), Na_2HPO_4 fällt weisses $BiPO_4$, $K_2Cr_2O_7$ gelbes $(BiO)_2Cr_2O_7$, KJ braunes BiJ_3, im Ueberschusse lösl.; Oxalsäure weisses $Bi_2(C_2O_4)_3$, $K_4Fe(CN)_6$ einen weissen, in HCl unlösl., $K_6Fe_2(CN)_{12}$ einen blassgelben, in HCl lösl. Niederschlag.

Anwendung. Zur Darstellung pharmazeutischer Präparate; zu Legirungen; manche Salze, wie BiJ_3 und Doppelverbindungen, benutzt man in der Analyse.

Wismuth und Wasserstoff.

Die den Verbindungen des N, P, As und Sb mit H entsprechende Bi-Verbindung ist nicht bekannt; durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf BiK_3 entstehen mit Alkylen substituirte Bismuthine BiR_3.

Wismuth und Sauerstoff.

Es sind mit Sicherheit vier Verbindungen: Bi_2O_2 Oxydul, das keiner P-, As- oder Sb-Verbindung entspricht; Bi_2O_3 Oxyd; Bi_2O_4 Tetroxyd und Bi_2O_5 Pentoxyd, ausserdem Hydrate dieser Oxyde bekannt; Bi_2O_3 ist abweichend von allen analogen Oxyden nicht fähig, sich mit Basen zu verbinden; die beiden höheren Oxyde verhalten sich wie Säureanhydride.

Wismuthoxydul.

Bi_2O_2; MG. 446,92; 100 Thle. enthalten 92,86 Bi, 7,14 O.

Bildung. Durch Oxydation des Bi an der Luft bei gewöhnlicher T. als dünne, oberflächliche Schicht; geschmolzenes Bi bedeckt sich an der Luft mit einem grauen Häutchen, das, entfernt, sich stets erneuert, bis alles Bi in sogen. Wismuthasche verwandelt ist (Vogel, Kastn. Arch. 23. 86). Durch Reduktion von $Bi(OH)_3$ mit $Sn(OH)_2$ beim Eingiessen eines Gemisches von $BiCl_3$ und $SnCl_2$ in überschüssige KOH-Lsg.; das in den Niederschlag mit eingehende $Sn(OH)_2$ wird durch Digestion mit konz. KOH-Lsg. entfernt (Schneider, P. A. 88. 45).

Eigenschaften. Bräunlichgraues oder dunkelpurpurbraunes (Vogel), schwarzgraues bis schwarzes, fein krystallinisches, nicht metallisches Pulver (Schneider l. c.; Muir, Ch. N. 35. 216); oxydirt sich im feuchten Zustande schnell an der Luft zu Bi_2O_3; im trockenen Zustande an der Luft wie Zunder verglimmend (Vogel l. c.); geht im CO_2-Strome erh. in ein an der Luft unveränderliches graues Pulver über (Schneider l. c.); die Oxydation an der Luft erfolgt bei gewöhnlicher T. langsam, bei 180° schon rasch (Muir l. c.) Zerfällt bei Behandlung mit HCl nach: $3Bi_2O_2 = 2Bi_2O_3 + 2Bi$ (Vogel, Schneider), verhält sich somit wie die sonst bekannten Suboxyde. Berzelius (Gilb. 40. 286; Schw. 7. 70) hatte es als eigenthümliche Oxydationsstufe, Proust und Davy als ein Gemenge von Bi und Bi_2O_3 angesehen.

Die Konstitution muss durch $\begin{matrix} Bi{=}O \\ | \\ Bi{=}O \end{matrix}$ ausgedrückt werden.

Wismuthoxyd.

Bi_2O_3; MG. 462,88; 100 Thle. enthalten 89,66 Bi, 10,34 O.

Geschichtliches. Das durch Erhitzen des Metalls an der Luft entstehende Bi_2O_3 scheint schon zu Agricola's Zeiten als Farbe benutzt worden zu sein (Kopp, Gesch. Bd. 4. 112).

Vorkommen. Als Wismuthocker.

Bildung. Beim Erhitzen an der Luft bis zum Kochen verbrennt Bi mit schwacher, bläulichweisser Flamme unter Bildung von fein vertheiltem Bi_2O_3, Wismuthblumen, Flores Bismuthi; durch Erhitzen des Bi_2O_2, der Wismuthasche, an der Luft; CO_2-freier Luft ausgesetztes, theilweise mit H_2O bedecktes Bi geht zum Theil in $Bi(OH)_3$, zum Theil in Bi_2O_3 über; in CO_2-haltiger Luft entsteht etwas $(BiO)_2CO_3$ (v. Bonsdorff, P. A. 41. 305); Wasserdampf wird durch Bi erst in Weissglut zersetzt (Regnault); durch Glühen des $Bi(OH)_3$, durch Schmelzen von $Bi(OH)_3$ mit KOH (Jacquelain), durch Kochen mit KOH oder NaOH (Frémy), durch Glühen der Salze mit flüchtigen O-haltigen Säuren.

Eigenschaften. Auf trockenem Wege dargestellt blass citronengelbes Pulver, in höherer T. rothbraun, beim Abkühlen wieder gelb werdend; mit KOH oder NaOH bereitet kleine, gelbe, glänzende Nadeln (Frémy); rhombisch (Muir und Hutchinson, Ch. N. 59. 57); durch anhaltendes Kochen des aus $Bi(NO_3)_3$-Lsg. mit KCN gefällten Niederschlags mit höchst konz. Lsg. von K_2CO_3 kubische Kryst. (Muir und Hutchinson l. c.). SG. des aus $Bi(NO_3)_3$ dargestellten 8,1735 (Karsten); 8,968 (Boullay); des rhombischen 8,3, des kubischen 8,838 bei 25° (Muir und Hutchinson). In starker Rothglut schmelzbar, erstarrt zur krystallinischen Masse (Fuchs, Schw. 67. 429); nur in sehr hoher T. flüchtig. Hat die Eigenschaften eines ausgesprochen basischen Oxydes, gibt zwei Hydrate; gut charakterisirte neutrale und basische Salze. Die Konstitution ist O=Bi—O—Bi=O. Wird durch H, Kohle, CO in Glühhitze, durch K oder Na in gelinder Hitze unter schwacher Feuererscheinung zu Metall reduzirt (Gay-Lussac und Thenard); beim Erhitzen mit S in Bi_2S_3 übergehend; in HCl, H_2SO_4, HNO_3 llösl.; mit PCl_3 soll es reagiren nach: $7Bi_2O_3 + 7PCl_3 = 2Bi_2(PO_3)_3 + 8BiCl_3 + 2BiOCl + POCl_3$ (Michaelis, J. pr. [2] 4. 454).

Wismuthhydroxyde.

$Bi(OH)_3$ Orthohydrat entsteht beim Fällen der Lsgn. von Bi-Salzen mit ätzenden Alkalien, auch NH_3, als weisser, flockiger Niederschlag, der getrocknet ein weisses Pulver darstellt; aus $BiCl_3$ entsteht kein reines $Bi(OH)_3$, der Niederschlag enthält BiOCl (Stromeyer, P. A. 26. 249). Die Bildungswärme für (Bi,O^2,H,H^2O) 103270 cal., für $(Bi^2,O^3,3H^2O)$ 138180 cal., die Zersetzungswärme des $BiCl_3$ —6350 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. 2. 244, 338).

BiO(OH) Metahydrat entsteht durch Trocknen von $Bi(OH)_3$ bei 100° (Arppe, P. A. 64. 237).

Salze des Wismuthoxydes. Die neutralen Salze entsprechen dem $Bi(OH)_3$, die basischen dem BiO(OH); in den letzteren kann eine dem SbO analoge einwerthige Gruppe BiO, Bismuthyl, angenommen werden. Die lösl. Neutralsalze entstehen zum Theil durch Lösen von Bi, zum Theil durch Lösen von Bi_2O_3 oder $Bi(OH)_3$ in Säuren; die unlösl. durch Wechselzersetzung lösl. Bi_2O_3-Salze mit den Salzen der betreffenden Säuren; die unlösl. basischen Salze zumeist durch Zersetzung der neutralen mit H_2O. Sie sind farblos oder weiss, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist; durch Schmelzen mit Na_2CO_3 auf Kohle wird aus ihnen Bi reduzirt; beim Glühen geben sie die Säure, wenn diese flüchtig ist, ab. Bezüglich des übrigen Verhaltens siehe unter Nachweis des Bi.

Wismuthtetroxyd.

Wismuthhyperoxyd.

Bi_2O_4; MG. 478,84; 100 Thle. enthalten 86,67 Bi, 13,33 O.

Entsteht durch Einwirkung von KOH und Cl auf Bi_2O_3 (Heintz, P. A. 63. 62); durch Kochen von gelbem Bi_2O_3 mit stark alkalischem $KClO_2$ (Arppe, P. A. 64. 237); durch Schmelzen von Bi_2O_3 mit KOH und $KClO_3$ (Frémy, Berz. Jahrb. 24. 139); durch Erhitzen von $HBiO_3$, Wismuthsäure, auf 225° (Muir, Soc. 1876. 144). Braunes Pulver; in Oxysäuren unter Entwickelung von O, in HCl von Cl lösl.; gibt in höher T. 3,3% = ein Viertel seines O ab und geht in Bi_2O_3 über (Arppe).

Hydrat $Bi_2O_4 . 2H_2O$ entsteht aus Cl-haltigen Bi-Lsgn. beim Fällen mit KOH; der Niederschlag kann jedoch nicht frei von Cl erhalten werden (Arppe); bei der Elektrolyse einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ unter Anwendung eines schwachen Stromes (Wernicke, P. A. 141. 109); durch Einwirkung von HNO_3 auf den bei der Darstellung von $HBiO_3$ zuerst entstehenden, chokoladebraunen Körper; dauert die Einwirkung längere Zeit, so ist das Produkt gelb, enthält 2 Mol. H_2O (Schrader, Inaug.-Diss. Göttingen 1861; Hoffmann, A. 223. 110); dauert dieselbe nur einige Minuten, dann wird ein rothgelber Körper mit nur 1 Mol. H_2O erhalten (Muir, Ch. N. 34. 203). Beide sind in H_2O unlösl., lösl. in HCl unter Entwickelung von Cl.

Ob der von Arppe (l. c.) beim Kochen von $HBiO_3$ mit HNO_3 erhaltene, orangegelbe Körper $Bi_4O_7 + 2H_2O$, ferner der auf gleiche Weise aus Bi_2O_5 entstehende, H_2O-freie, grüne Körper, sowie das von Hoffmann und Geuther (Jenaische Z. 13; Spl. 1. 148) aus K-haltiger $HBiO_3$ mit Essigsäure erhaltene Bi_4O_9 Anspruch haben, als selbstständige Oxyde zu gelten, ist sehr fraglich; wahrscheinlich liegen Gemenge vor.

Wismuthpentoxyd.

Wismuthsäure. Wismuthhyperoxyd.

Bi_2O_5; MG. 494,80; 100 Thle. enthalten 83,87 Bi, 16,13 O.

Bildung. Durch Glühen von Bi_2O_3 mit überschüssigem KOH bei Luftzutritt entstehendes, braunes, sogen. wismuthsaures Wismuthoxydkali, dem nach Hoffmann und Geuther (l. c.) keine bestimmte Formel zukommt, wird mit kalter, im Verhältnisse von 1 zu 9 verd. HNO_3, dann mit noch mehr verd. Säure, zuletzt mit H_2O gewaschen und getrocknet (Strohmeyer, P. A. **26**. 549; Brandes, Schw. **69**. 158); statt mit KOH wird mit NaOH geschmolzen, sonst gleich verfahren (Frémy, C. r. **15**. 1108); durch Oxydation von $Bi(OH)_3$ mit 3% H_2O_2 in stark alkalischer Flüss. (Hasebrock, B. **20**. 213).

Eigenschaften. Schweres, dunkelbraunes Pulver von der Farbe des PbO_2 (Stromeyer). Entwickelt schon bei 150° O, geht bei 225° vollständig in Bi_2O_4 über (Muir, Ch. N. **32**. 277); in höherer T., beim Sied. des Hg entsteht Bi_2O_3. H reduzirt es bei niedrigerer T., als zur Zerlegung in O und Bi_2O_3 erforderlich ist, zu Bi_2O_3, in Glühhitze zu Bi. HCl löst in der Kälte unter Entwickelung von Cl; ebenso verhält sich HJ. Trockener H_2S liefert Bi_2O_3S, gelöster H_2S wirkt nicht ein (Scherpenberg, Mitth. pharm. Inst. Erlangen **2**. 1). Wässerige Lsg. von SO_2 führt es langsam in $Bi_2(SO_4)_3$ über; verd. H_2SO_4 entwickelt langsam, konz. sofort O; kalte HNO_3 wirkt nicht ein; HNO_2-haltige schon in der Kälte; erh. HNO_3 löst es unter Entwickelung von O; ebenso verhält sich H_3PO_4. Alkalien sind ohne Wirkung; ebenso organische Säuren selbst beim Kochen (Stromeyer).
Seinem Verhalten nach ist es nicht als Anhydrid einer Säure anzusehen (Muir, Ch. N. **32**. 277).

Wismuthsäure.

$HBiO_3$, richtiger wohl $Bi_2O_5.H_2O$.

Bildung. Beim Einleiten eines raschen Cl-Stromes in eine kochende Suspension von $Bi(OH)_3$ in sehr konz. KOH-Lsg. (Arppe, P. A. **64**. 237; Muir l. c.). Das dabei entstehende purpurfarbene Pulver soll nach Jacquelain (J. pr. **14**. 1) ein K-Salz sein; nach Hoffmann und Geuther (l. c.), auch Hoffmann (A. **223**. 110) entstehen mit wachsender Konzentration der KOH-Lsg. (bis SG. 1,539) stets K-reichere Körper, denen aber durch CO_2-haltiges H_2O, auch durch Waschen mit verd. HNO_3 (Arppe) alles K entzogen werden kann.

Eigenschaften. Schön rothes Pulver; bei 120° in Bi_2O_5, in höherer T. in Bi_2O_4, resp. Bi_2O_3 und O übergehend (Muir l. c.). Ist keine Säure, gibt keine Salze; auch die von Jacquelain (l. c.), Arppe

(l. c.) beschriebenen sind äusserst zersetzlich oder überhaupt nicht darstellbar (Muir l. c.); auch beim Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 mit $KClO_3$, KNO_3, $Ba(OH)_2$ entstehen keine Salze (Meschecerskij, C. B. **1882.** 778). Von André (C. r. **113.** 860) neuester Zeit erhaltene angebliche Salze mussten von ihm baldigst wieder zurückgenommen werden (C. r. **114.** 359). Durch Lösen von $HBiO_3$ in HCl oder H_2SO_4 tritt Reduktion ein; aus der salzsauren Lsg. fällt KOH $Bi_2O_3.2H_2O$, aus der schwefelsauren Lsg. $Bi_2O_3.H_2O$ (Muir, Soc. **1877.** [1] 24, 645). Beim Kochen mit HNO_3 entsteht orangegelbes $Bi_2O_4.2H_2O$ (Heintz; Schrader; Hoffmann).

Die von Bödeker (A. **123.** 61) beschriebene dunkelbraune Verbindung, die $H_4Bi_2O_7$ sein sollte und als Metawismuthsäure bezeichnet wurde, existirt nicht (Hoffmann und Geuther); sie soll Bi_2S_2 gewesen sein.

Wismuth und Chlor.

Mit Cl vereinigt sich Bi zu den dem Bi_2O_2 und Bi_2O_3 entsprechenden Verbindungen Bi_2Cl_4 und $BiCl_3$, ausserdem kennt man mehrere Oxychloride.

Wismuthchlorür.

Bi_2Cl_4; MG. 556,48; 100 Thle. enthalten 74,58 Bi, 25,42 Cl.

Bildung. Bei der Einwirkung von sehr fein vertheiltem Bi auf Hg_2Cl_2, am besten im geschlossenen Rohre bei 230 bis 250° nach: $2Hg_2Cl_2 + 2Bi = 2Hg_2 + Bi_2Cl_4$; das Gemenge schmilzt zu einer schwarzbraunen Masse, aus der sich Hg allmählich absondert; um es möglichst vollständig zu trennen, wird das erhaltene, noch Hg-haltige Bi_2Cl_4 rasch und unter Vermeiden des Feuchtwerdens zerschlagen, neuerlich eingeschmolzen, wieder erh. und dies mehrmals wiederholt (Schneider, P. A. **96.** 130). Durch Erhitzen von Bi mit $BiCl_3$ im geschlossenen Rohre auf eine den S. des Bi übersteigende T.; die Einwirkung beginnt schon beim S. des $BiCl_3$; das in Stücken, nicht als Pulver anzuwendende Bi sammelt sich auf dem Boden des Rohres an, über demselben das Bi_2Cl_4 (Weber, P. A. **107.** 596). Durch Erhitzen von $BiCl_3.3NH_4Cl$ im H-Strome entsteht ein nicht trennbares Gemenge von Bi_2Cl_4, $BiCl_3$ und NH_4Cl (Schneider); $BiCl_3$ wird im H-Strome nicht verändert (Schneider), wird zu Bi_2Cl_4 (Muir, Ch. N. **32.** 277).

Eigenschaften. Schwarze, geflossene Masse, von erdigem Bruche; zieht sehr begierig Feuchtigkeit an; wird durch H_2O oder verd. Säuren unter Abscheidung von Bi und BiOCl zersetzt; KOH-Lsg. scheidet Bi_2O_2 ab, das durch Aufnahme von O schnell zu Bi_2O_3 wird; bei ca. 300° zerfällt es nach: $3Bi_2Cl_2 = 2BiCl_3 + Bi$. Geringe Mengen desselben färben $BiCl_3$ und dessen Doppelchloride schwarz (Schneider).

Wismuthchlorid.

Wismuthbutter.

$BiCl_3$; MG. 313,61; 100 Thle. enthalten 66,16 Bi, 33,84 Cl.

Geschichtliches. Von Boyle 1663 durch Erhitzen von Bi mit $HgCl_2$ dargestellt.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung der beiden Elemente bei gewöhnlicher T. unter Verbrennung des Bi mit blassblauer Flamme (Davy); durch Erhitzen von Bi mit $HgCl_2$; durch Dest. der beim Abdampfen von Bi_2O_3 in HCl erhaltenen Lsg., resp. des daraus kryst., von der Mutterlauge nicht trennbaren $BiCl_3 + 2H_2O$, das zuerst H_2O und etwas HCl abgibt, worauf reines $BiCl_3$ übergeht, indess BiOCl zurückbleibt (Heintz, J. pr. **45**. 102; Arppe, P. A. **64**. 237).

Eigenschaften. Weisse, krystallinische Masse, sehr leicht schmelzbar, daher Wismuthbutter genannt; durch Sublimation auch schöne Kryst.; S. 225 bis 230° (Muir, Ch. N. **32**. 277); Sied. 427 bis 429° (Carnelley und Williams, Soc. **33**. 281). D. 11,35 (Jacquelain, A. ch. **66**. 113), berechnet 10,85. Die Bildungswärme für (Bi,Cl^3) 90850 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 338). An feuchter Luft zerfliesslich; durch H_2O nach: $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$ zersetzlich (Jacquelain); durch Abdampfen der Lsg. von Bi_2O_3 in HCl bilden sich zerfliessliche Kryst. von $BiCl_3 + 2H_2O$ (Arppe). Zur Darstellung neutraler Lsgn. wird HCl mit $NH_4.Cl$ oder NaCl und überschüssigem Bi_2O_3 behandelt (Causse, C. r. **113**. 547). Durch Lösen in HCl entsteht eine kryst. Verbindung von $BiCl_3$ und HCl (Ditte, C. r. **91**. 986); durch Sättigen von HCl mit $BiCl_3$ bei 20° und Abkühlen auf 0° bei gewöhnlicher T. beständige Kryst. von $2BiCl_3.HCl + 3H_2O$ (Engel, C. r. **106**. 1797). Mit Chloriden zu Doppelverbindungen $BiCl_3 + 2RCl$ oder 3RCl verbindbar (Jacquelain l. c.; Arppe l. c.). Die Salze $BiCl_3.2KCl$ und $BiCl_3.3KCl$ sind nicht darstellbar, nur $BiCl_3.KCl + H_2O$ und $BiCl_3.2KCl + 2H_2O$ (Pliny Brigham, Am. **14**. 164); auch die von Godeffroy (B. **1874**. 375; **1875**. 9) beschriebenen $BiCl_3.6RbCl$ und $BiCl_3.6CsCl$ existiren nicht, sondern $BiCl_3.3RbCl$, $10BiCl_3.23RbCl$ und $BiCl_3.RbCl + H_2O$, sowie $2BiCl_3.3CsCl$ und $BiCl_3.3CsCl$ (Brigham l. c.); vereinigt sich auch mit KBr zu $BiCl_3.KBr$ (Atkinson, Ch. N. **47**. 175). Wird durch H_2SO_4 nur in hoher T. unter heftigem Aufbrausen in $Bi_2(SO_4)_3$ und HCl zersetzt (Vogel).

Wismuthoxychlorid.

Wismuthoxyd-Chlorwismuth.
Basisch salzsaures Wismuthoxyd.

BiOCl; MG. 258,83; 100 Thle. enthalten 80,17 Bi, 6,17 O, 13,66 Cl.

Bildung. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf schmelzendes $BiCl_3$ und Entfernung des unzersetzt gebliebenen $BiCl_3$ in höherer

T. (Jacquelain l. c.); durch Zersetzung von $BiCl_3$ mit H_2O (Jacquelain); von $Bi(NO_3)_3$ mit KCl, NaCl oder verd. HCl (Bucholz); in beiden Fällen ist es besser, die Bi-Lsg. in die Fällungsflüss. zu giessen, nicht umgekehrt; aus Bi_2O_3 nach: $Bi_2O_3 + 2HCl + xH_2O = 2BiOCl + (x+1)H_2O$; bei Abwesenheit von H_2O findet keine Bildung statt (Muir, Ch. N. **39**. 183).

Eigenschaften. Weisses, krystallinisches Pulver; durch Erhitzen vorübergehend gelb werdend (Jacquelain); schmilzt in Glühhitze ohne Zersetzung (Grouvelle; Jacquelain); zerfällt beim Erhitzen nach: $9BiOCl = 2BiCl_3 + Bi_7O_9Cl_3$ oder $(3BiOCl + 2Bi_2O_3)$ (Arppe l. c.); unlösl. in H_2O (H. Rose). Die Bildungswärme für (Bi, O, Cl, H^2O) 88410 cal., für ($BiCl^3$, H^2O, aq) 7830 cal., für (BiO^3H^3, HClaq) 14180 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **4**. 338).

BiOCl wird durch Cl in dunkler Rothglut in O und sich vollständig verflüchtigendes $BiCl_3$ zersetzt (Jacquelain); in HCl lösl. als $BiCl_3$ (H. Rose); H_2SO_4 gibt in der Wärme $Bi_2(SO_4)_3$ (Jacquelain); heisse HNO_3 löst es, beim Abdampfen bleibt unverändertes BiOCl zurück (Jacquelain); verd. KOH entzieht selbst beim Kochen kein Cl (Stromeyer, P. A. **26**. 549), oder nur einen Theil (Warington, Phil. Mag. **9**. 30); heisse, konz. KOH-Lsg. zersetzt es unter Bildung von Bi_2O_3 (Jacquelain), das frei von Cl, nicht sogleich gelb, sondern grauschwarz ist, beim Schmelzen erst gelb wird (Phillips, Phil. Mag. **8**. 456). Das durch Fällung erhaltene BiOCl enthält nach Phillips (Brandes Arch. [1] **39**. 41) 3 Mol. H_2O; nach Heintz (P. A. **63**. 55) 1 Mol. H_2O; ist bei 100° getrocknet H_2O-frei (Jacquelain; Arppe; Oesten, P. A. **110**. 428).

Früher als Blanc de Perle, Blanc d'Espagne als Schminke benutzt.

Wismuthchlorat. $Bi(OH)_3$ löst sich in wässeriger $HClO_3$; die Lsg. zersetzt sich aber beim Eindampfen (Wächter, A. **52**. 233).

Wismuthperchlorat, beim Erhitzen von Bi mit wässeriger Lsg. von $HClO_4$ als weisses, amorphes Pulver; unlösl. in H_2O, llösl. in HCl und HNO_3, wlösl. in H_2SO_4; gibt in Glühhitze $BiCl_3$ (Muir, Soc. **1876**. 641).

Wismuth und Brom.

Wismuthbromür Bi_2Br_4 entsteht durch Erhitzen von $BiBr_3$ mit metallischem Bi; braune Masse (Weber, P. A. **107**. 599).

Wismuthbromid.

$BiBr_3$; MG. 446,78; 100 Thle. enthalten 46,44 Bi, 53,56 Br.

Bildung. Durch Erhitzen von Bi mit grossem Ueberschusse von Br (Serullas, A. ch. **38**. 323; auch P. A. **14**. 113); durch Erhitzen von Bi im Br-Dampf (Muir, Ch. N. **32**. 277); durch Erhitzen der beiden Körper im geschlossenen Rohr (Mac Ivor, Ch. N. **30**. 190);

durch langsames Eintragen von Bi in Br, mehrtägiges Stehen und wiederholte Dest. (V. Meyer, A. **264**. 122).

Eigenschaften. Stahlgraue Masse, von der Farbe des geschmolzenen J (Serullas; Mac Ivor); die graue Farbe rührt von einem Gehalte an Bi_2Br_4 her (Weber, P. A. **107**. 599); schwefelgelb (Weber); prächtig orangegelbe, strahlig-krystallinische oder traubige Masse (V. Meyer); flache, gelbe, glänzende Kryst. (Muir); durch Einwirkung von gepulvertem Bi auf einen Ueberschuss gleicher Volumen Br und Ae., und Verdampfen der Lsg. schöne Prismen (Nicklès). S. 198 bis 212° (Mac Ivor); 210 bis 215° (Muir); schmilzt zur rothen Flüss., Sied. 453°; Dampf tiefroth (V. Meyer). In CS_2, Alk. und Ae. unlösl., in HCl lösl. (Mac Ivor); in Ae. lösl. (Cavazzi und Tivoli, G. **21**. 306).

Die Lsg. kann stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden (V. Meyer); wird von H theilweise in Bi verwandelt (Muir); zieht an der Luft Feuchtigkeit an und färbt sich schwefelgelb (Serullas); wird durch H_2O in weisses, unlösl. BiOBr verwandelt (Serullas; Mac Ivor; Muir); mit NH_3 vereinigt es sich zur olivengrünen, festen Masse $BiBr_3 + 2NH_3$, die durch HCl in $BiBr_3 + 2NH_4Cl + 3H_2O$ übergeht; oder zu strohgelbem, flüchtigem $BiBr_3 + 3NH_3$, das sich mit HCl in hellgelbe, zerfliessliche, durch H_2O sofort zersetzliche Kryst. von $BiBr_3 + 3NH_4Cl + H_2O$ verwandelt (Muir); HNO_3 zersetzt es (Mac Ivor); in H_2O-freiem Ae. gelöst nimmt es PH_3 auf, unter Bildung einer schwarzen, hygroskopischen Masse, die $Bi_3PHBr_7 = PHBr(BiBr_2)_3$ sein soll (Cavazzi und Tivoli l. c.).

Wismuthoxybromide. BiOBr entsteht durch Zersetzung von $BiBr_3$ mit H_2O neben in Lsg. gehender, reiner HBr (Serullas l. c.; Muir, Ch. N. **32**. 277) als weisses, in H_2O unlösl., in HBr lösl. Pulver.

6BiOBr.Bi$_2$O$_3$ entsteht bei der Einwirkung von Br auf Bi_2O_3 neben $BiBr_3$ als luftbeständiges, nichtflüchtiges, graugelbes Pulver; unlösl. in H_2O, llösl. in konz. HCl und HNO_3 (Muir, Ch. N. **33**. 199).

7BiOBr.2Bi$_2$O$_3$ entsteht bei der Einwirkung von Br auf Bi_2O_3; milchweisses, amorphes, nicht zerfliessliches, luftbeständiges Pulver; unlösl. in H_2O, llösl. in konz. HCl und HNO_3 (Muir, Ch. N. **34**. 203).

Wismuthbromat $3Bi_2O_3.2Br_2O_5 + 6H_2O$, basisches Salz, bleibt bei längerem Stehen von frischgefälltem $Bi(OH)_3$ mit wässeriger $HBrO_3$ als weisses, nicht krystallinisches Pulver zurück; verliert das H_2O bei 150 bis 160°; zersetzt sich in höherer T. mit grosser Heftigkeit unter Bildung von BiOBr (Rammelsberg, P. A. **55**. 76); die vom basischen Salze getrennte Lsg. entwickelt beim Eindampfen Br und O und hinterlässt wenig an der Luft zerfliessliches Salz (Rammelsberg).

Wismuth und Jod.

Wismuthjodür.

Durch Zusammenschmelzen gleicher Theile, ungefähr 1 At. Bi auf 1,5 At. J, und Sublimation selbst unter dem S. entstehen metall-

glänzende Blättchen von der Farbe des Bi; beim Kochen mit H_2O fällt unreines BiOJ aus, HJ geht in Lsg. (Berthemot, Journ. Pharm. **14.** 616); durch Behandeln der Schmelze mit HCl bleibt Bi als feines, schwarzes Pulver zurück (Weber, P. A. **107.** 599).

Wismuthjodid.

BiJ_3; MG. 587,12; 100 Thle. enthalten 35,34 Bi, 64,66 J.

Bildung. Durch Eintragen von J in kleinen Mengen in stark erh. Bi; auch durch Erhitzen eines Gemenges der beiden Elemente im CO_2-Strome (Weber l. c.); durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Bi_2S_3 und 6 At. J in einem lose bedeckten Kolben, wobei es schmilzt; durch Steigern der T. erfolgt Sieden und Sublimation der Verbindung, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade von anhaftendem J befreit werden kann (Schneider, P. A. **99.** 470); durch Fällen einer Bi-Lsg. mit KJ; auch durch Einwirkung von KJ auf BiOCl (Rammelsberg, P. A. **48.** 166); zur Reinigung in KJ zu lösen und mit H_2O nochmals zu fällen (Rammelsberg; Arppe, P. A. **64.** 237).

Eigenschaften. Glänzend schwarze, auch bräunlichgraue Krystallblättchen oder sechsseitige Tafeln, isomorph mit SbJ_3 (Schneider); grüne, metallglänzende Flitter (Weber); auf nassem Wege erhalten, brauner, krystallinischer Niederschlag. S. 439° (Carnelley und Williams, Soc. **37.** 125); gibt in höherer T. einen rothbraunen Dampf. Wird von H_2O bei gewöhnlicher T. fast nicht zersetzt (Rammelsberg); von kochendem H_2O in BiOJ verwandelt. Durch Lösen in HJ und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 bilden sich an der Luft rauchende Kryst. von $BiJ_3.HJ + 4H_2O$ (Arppe). Vereinigt sich mit KJ zu mehreren kryst. Doppelverbindungen (Nicklès, C. r. **50.** 872; Arppe; Linau, P. A. **111.** 240), die jedoch Gemenge sind; durch Umkryst. aus Essigäther wird H_2O-freies $BiJ_3.KJ$ erhalten, durch Zusatz von KJ zu einer Lsg. von BiJ_3 in Essigäther $2BiJ_3.3KJ$ als braune, quadratische Kryst., durch Verreiben von 1 Mol. $Bi(NO_3)_3$ mit 4 Mol. KJ und Reinigen aus Essigäther $BiJ_3.3KJ$ als rubinrothe Blättchen (Astre, C. r. **110.** 525, 1137). Nach Arppe existiren die Salze: $BiJ_3.2KJ + 2H_2O$; $BiJ_3.4KJ + HJ$; $BiJ_3.4KJ$.

Wismuthoxyjodid.

BiOJ; MG. 350,00; 100 Thle. enthalten 59,29 Bi, 4,56 O, 36,15 J.

Bildung. Durch Zersetzung von BiJ_3 mit H_2O (Muir, Ch. N. **37.** 130); durch Kochen von sublimirtem BiJ_3 mit H_2O (Greuel, A. P. [3] **25.** 437); durch Verreiben von $BiO(NO_3)$ mit KJ unter Zusatz von HNO_3; durch Lösen von $BiO(NO_3)$ in HNO_3 und Eingiessen in heisse KJ-Lsg.; durch Behandlung von $BiO(NO_3)$ mit KJ und H_2O ohne Säurezusatz (Greuel l. c.); durch Kochen von 10 Thln. $BiO(NO_3)$ mit 4 Thln. KJ und 50 Thln. H_2O, Waschen, Pressen und Trocknen des Niederschlages bei 120° (Frank und Mörk, Ph. C. **28.** 290);

durch Mischen der verd. Lsgn. von $Bi(NO_3)_3$ (1:300) und KJ (1:100), wobei ein anfangs brauner, dann gelber, zuletzt ziegelrother Niederschlag entsteht, Dekantiren, Waschen und Trocknen desselben bei 100° (Kaspar, Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **25.** 257); durch Lösen von $Bi(NO_3)_3$ in Eisessig und Eingiessen in eine Lsg. von KJ und $C_2H_3NaO_2$, als anfangs grünlichbrauner, zuletzt ziegelrother Niederschlag, der wie üblich zu reinigen ist (Fischer, Pharm. Ztg. **32.** 504; auch Kaspar, l. c. **25.** 213).

Eigenschaften. Schön rother Niederschlag; nur der aus $BiCl_3$ mit H_2O dargestellte Körper hat konstante Zusammensetzung; alle nach anderen Methoden dargestellten Präparate sind Gemenge von variabeln Mengen von BiOJ, Bi_2O_3 und $BiO(NO_3)$ (Arstre, Journ. Pharm. [5] **22.** 195).

Wismuthjodat. Lsgn. von HJO_3 und KJO_3 fällen aus $Bi(NO_3)_3$ einen weissen Niederschlag (Pleischl); die durch Fällen von $Bi(NO_3)_3$ mit H_2O und Abfiltriren des $BiO.NO_3$ erhaltene verd. Lsg. gibt mit $NaJO_3$ einen starken, weissen Niederschlag, unlösl. in H_2O, sehr wlösl. in HNO_3; bei 100° getrocknet H_2O-frei; zerfällt beim Erhitzen in J, O und 39,65% geschmolzenen Rückstand, der ca. 5 Bi_2O_3 auf 1 BiJ_3 enthält (Rammelsberg, P. A. **44.** 568).

Wismuth und Fluor.

Wismuthfluorid.

$BiFl_3$; MG. 264,68; 100 Thle. enthalten 78,40 Bi, 21,60 Fl.

Durch Lösen von Bi_2O_3 in HFl und Abdampfen der Lsg. als weisses Pulver ausfallend (Berzelius); durch Fällen einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit wässeriger Lsg. von KFl (Muir, Ch. N. **56.** 257).

Wismuth und Schwefel.

Mit Sicherheit bekannt sind die den beiden niedrigeren O-Verbindungen entsprechenden Bi_2S_2 und Bi_2S_3; ferner ein Sulfoxyd Bi_2O_3S und ein Sulfochlorid BiSCl.

Wismuthbisulfid.

Zweifach-Schwefelwismuth.

Bi_2S_2; MG. 478,96; 100 Thle. enthalten 86,65 Bi, 13,35 S.

Durch Zusammenschmelzen von Bi und S oder von Bi_2S_3 mit Bi (Lagerhjelm, Schw. **17.** 416; Werther, J. pr. **27.** 65) entsteht

kein Bi_2S_2, sondern nur Gemenge von Bi_2S_3 mit Bi. Durch Fällen eines Gemisches von 8 Thln. Wismuthtartrat und 2 Thln. $SnCl_2$ in KOH mit H_2S, bis die ursprünglich von ausgeschiedenem Bi_2O_2 dunkelbraun gefärbte Flüss. farblos geworden ist; der entstehende schwarze Niederschlag mit KOH-haltigem, dann reinem H_2O gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet, ist $Bi_2S_2 + 2H_2O$ (Schneider, P. A. **97**. 480). Schwarzes, glanzloses Pulver; nimmt durch Drücken mit dem Pistill Metallglanz an; HCl zerlegt es unter Abscheidung von Bi in $BiCl_3$ und H_2S; auch beim Schmelzen erfolgt Spaltung in Bi_2S_3 und Bi (Schneider).

Wismuthtrisulfid.

Dreifach-Schwefelwismuth.

Bi_2S_3; MG. 510,94; 100 Thle. enthalten 81,22 Bi, 18,78 S.

Vorkommen. Natürlich als rhombisch kryst. Wismuthglanz; SG. 6,5. Auch als Verbindung oder Gemenge mit Bi_2Se_3 von Guanajato, Mexiko (Genth, Sill. [3] **41**. 401).

Bildung. Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in passenden Mengen, Zerkleinern des Produktes und neuerliches Zusammenschmelzen mit etwas S, da sonst unverbundenes Bi darin enthalten ist (Marx, Schw. **58**. 472; **59**. 114). Durch Fällen einer Bi-Lsg. mit H_2S oder Alkalisulfiden.

Eigenschaften. Durch Schmelzen erhaltenes, auch durch Erhitzen von gefälltem, amorphem Bi_2S_3 mit Lsgn. von Alkalisulfiden im geschlossenen Rohre auf 200° dargestelltes ist rhombisch wie das natürlich vorkommende; isomorph mit Sb_2S_3 (G. Rose); in den Axenverhältnissen der natürlichen und künstlichen Kryst. finden sich gewisse Abweichungen (Rinne, Z. deutsch. geol. Ges. **42**. 62); sonst bleigraue, blätterige, krystallinische Masse; das Gefällte ein schwarzes, amorphes Pulver; SG. des gefällten und bei Luftabschluss geschmolzenen 7,001 (Karsten); künstlich dargestelltes dehnt sich nach dem Schmelzen beim Erstarren stark aus (Marx l. c.).

Beim Umschmelzen von künstlichem Bi_2S_3 dringen aus der erstarrenden Masse Kugeln von metallischem Bi hervor (Marx); es tritt hierbei Zersetzung ein; beim Erhitzen in einer Röhre gibt natürliches ein Sublimat von S (Berzelius). H zersetzt es in Glühhitze in Bi und H_2S (Rose). Wasserdampf über rothglühendes Bi_2S_3 geleitet gibt H_2S, Bi_2O_3 und etwas Metall (Regnault). In heisser HCl, auch HNO_3 lösl. PH_3 gibt in gelinder Hitze H_2S, P und Metall. Wird durch Kohle, besonders leicht unter Zusatz von Na_2CO_3, zu Bi reduzirt (Berzelius; Regnault). In Alkalien und Alkalisulfiden nicht lösl.

Durch Zusammenschmelzen von Bi, Alkalikarbonaten und S und Auslaugen der Schmelzen mit H_2O entstehen bei gewöhnlicher, wie bei höherer T. bei Luftabschluss beständige, lebhaft metallisch glänzende Verbindungen $Bi_2S_3.K_2S$ und $Bi_2S_3.Na_2S$ (Schneider, P. A. **136**. 460);

die K-Verbindung bildet sich auch statt einer zu erwartenden S-reicheren aus Bi_2O_5 und K_2S (Scherpenberg, Mitth. pharm. Inst. Erlangen **2.** Heft 1.).

Wismuthoxysulfid Bi_2O_3S entsteht bei der Einwirkung von trockenem H_2S auf Bi_2O_5 statt des erwarteten Bi_2S_5 (Scherpenberg).

Wismuthsulfite und -Sulfate. Wismuththiosulfat. Auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu Bi-Lsgn. entsteht kein Niederschlag; die klare Flüss. zersetzt sich allmählich unter Abscheidung von Bi_2S_3 und Bildung von Sulfaten; durch Zusatz von KCl wird aus derselben ein zeisiggelber Niederschlag $Bi_2(S_2O_3)_3 + 3K_2S_2O_3 + 2H_2O$ gefällt, der sich zur Trennung von K- und Na-Salzen bei Analysen eignet; bei KNO_3 und K_2SO_4 ist die Fällung unvollständig (Carnot, C. r. **83.** 338).

Wismuthsulfit. Aus wässeriger Lsg. von SO_2 und $Bi(OH)_3$ bildet sich ein in H_2O, auch wässeriger SO_2 unlösl., durch Erhitzen SO_2 abgebender Körper (Fourcroy).

Wismuthsulfat $Bi_2(SO_4)_3$, neutrales Salz, entsteht beim Erhitzen von Bi mit konz. H_2SO_4 neben SO_2, sogar S, als weisse Masse (Lagerhjelm, Schw. **17.** 416; Thomson); durch Abdampfen einer Lsg. von Bi_2O_3 in mässig verd. H_2SO_4 (Schultz-Sellac, B. **4.** 13); durch Eintragen von feingepulvertem Bi_2S_3 in überschüssige, konz. H_2SO_4 (Hensgen, R. **4.** 399); feine, weisse, sehr hygroskopische Nadeln; verliert schon bei gelindem Erwärmen etwas H_2SO_4; geht beim Erhitzen mit H_2O auf 100° in $Bi_2(SO_4)_3.3H_2O$ über, das über H_2SO_4 kein H_2O verliert; gibt mit H_2O von gewöhnlicher T. in $Bi_2(SO_4)_3.3\frac{1}{2}H_2O$; durch Einwirkung von H_2O bei 15 bis 20°, wie beim Kochen kann daraus das basische Salz $Bi_2O(OH)_2(SO_4)$ erhalten werden (Hensgen l. c.). Das neutrale Salz konnte Leist (A. **160.** 29) überhaupt nicht darstellen; wohl aber ein Doppelsalz $BiK_3(SO_4)_3$.

$\mathbf{Bi_2O_3.4SO_3+7H_2O}$, auch $9H_2O$, saures Salz, entsteht nach Leist (l. c.) nach der von Schultz-Sellac für die Darstellung des neutralen Salzes angegebenen Methode; geht durch mehrtägiges Waschen mit H_2O in ein basisches Salz $4Bi_2O_3.3SO_3 + 15H_2O$ über.

$\mathbf{Bi_2O_3.2SO_3 + 2H_2O}$, auch $3H_2O$, basisches Salz, durch Lösen von Bi_2O_3 in mässig verd., heisser H_2SO_4 und Abdampfen des Filtr.; aus der sehr konz. Lsg. scheiden sich nadelförmige Kryst., die $2H_2O$ enthalten, aus (Leist l. c.); durch Vermischen einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ in HNO_3 mit SO_2 entstehen kleine, feine Nadeln, die $3H_2O$ enthalten, durch H_2O in $Bi_2O_3.SO_3 + 2H_2O$ zersetzt werden, in höherer T. H_2SO_4 verlieren (Heintz, P. A. **63.** 55, 567).

$\mathbf{Bi_2O_3.SO_3}$, basisches Salz, entsteht durch Zersetzung von $Bi_2(SO_4)_3$ mit H_2O (Lagerhjelm l. c.); durch Lösen von Bi_2O_3 in H_2SO_4, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes, bis er gelb wird (Heintz); weisses, in H_2O unlösl. Pulver; entwickelt beim Glühen SO_2 und O (Gay-Lussac). Durch Zersetzung von $Bi_2O_3.2SO_3 + 3H_2O$ mit H_2O entsteht $Bi_2O_3.SO_3 + 2H_2O$ (Heintz).

$\mathbf{3Bi_2O_3.2SO_3 + 3H_2O}$, basisches Salz, entsteht durch Erhitzen einer Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit Na_2SO_4 im geschlossenen Rohre auf 200 bis 250° als weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver (Athanasesco, C. r. **103.** 271).

Wismuthsulfochlorid BiSCl entsteht beim Zusammenschmelzen von $BiCl_3$ mit S als dunkelrothe, krystallinische Masse (Schneider, P. A. 97. 480; Muir, Ch. N. 35. 216).

Wismuth und Stickstoff.

Wismuthnitrate. $\mathbf{Bi(NO_3)_3 + 5H_2O}$, neutrales Salz, entsteht durch Lösen von Bi in HNO_3 vom SG. 1,2 bis 1,3 unter Erwärmen; war das Bi rein, so ist die Lsg. sofort klar; unreines, käufliches Bi hinterlässt gewöhnlich ein schwarzes Pulver, das aus Se- und Te-Verbindungen von Bi, Ag und Au besteht (Letts, Pharm. J. Trans. [3] 9. 405); die Lsg. muss durch Asbest oder Glaspulver filtr. werden, da Papier durch sie zerstört wird; die abgedampfte Lsg. gibt grosse, farblose Kryst., die nach Duflos (Schw. 68. 191), Berzelius (Gilb. 40. 286; Schw. 7. 70), Graham (A. 29. 16) 4½ Mol. H_2O, nach Gladstone (J. pr. 44. 179), Heintz (ib. 45. 102) 5 Mol. H_2O, nach Yvon (C. r. 84. 1161) gleichgültig, ob ein Ueberschuss von HNO_3 vorhanden ist oder nicht, 5½ Mol. H_2O enthalten. Es wirkt stark ätzend. Schmilzt leicht im Krystallwasser und gibt schon bei 80° (Graham), bei 150° (Gladstone) H_2O und HNO_3 ab, wobei $BiO(NO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ zurückbleibt, das ohne weitere Zersetzung bis 260° erh. werden kann; bei 140° entsteht angeblich $2BiO(NO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ (Yvon l. c.); bei 78° $Bi_2O_3.2N_2O_5 + H_2O$, das erst weiterhin in $BiO(NO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ übergeht (Ruge, Vierteljahrschr. Naturf. Ges. in Zürich 7); bei der Dest. entsteht zuerst $BiO(NO_3)$, dann reines Bi_2O_3 (Berzelius); letzteres entsteht bei 260° (Gladstone). Das Salz verpufft, auf glühende Kohlen geworfen, unter schwachem Funkensprühen (Brugnatelli); in verd. HNO_3 ohne Veränderung lösl.; in H_2O theilweise lösl. unter Abscheidung von $BiO(NO_3)$; je mehr H_2O verwendet wird, desto mehr basisches Salz entsteht (Grouvelle, A. ch. 19. 141; Duflos l. c.).

$\mathbf{BiO(NO_3)}$, basisches Salz mit wechselndem H_2O-Gehalte; der Hauptbestandtheil des Magisterium Bismuthi, Bismuthum nitricum praecipitatum, Bismuthum subnitricum. Durch Fällung von $Bi(NO_3)_3$, resp. der sauren Lsg. von Bi in HNO_3, mit H_2O schon durch Libavius um 1600 dargestellt; von Lemery in seinem Cours de Chymie 1681 genau beschrieben, als Schminke unter dem Namen Blanc d'Espagne empfohlen (Kopp, Gesch. 4. 112). Die Zusammensetzung dieses Präparates differirt sehr mit der Bereitungsweise; von grösstem Einflusse ist es, ob neutrales $Bi(NO_3)_3$ oder die saure Lsg. von Bi in HNO_3, und ob kaltes oder heisses H_2O zur Darstellung benutzt werden; ferner ob und wie lange der zuerst entstehende Niederschlag mit H_2O gewaschen wird; für das offizinelle Präparat sind die Vorschriften der betreffenden Pharmacopoë genau einzuhalten.

$\mathbf{BiO(NO_3) + H_2O}$, durch Eingiessen einer sauren Lsg. von Bi in HNO_3, einer mit HNO_3 versetzten Lsg. von kryst. $Bi(NO_3)_3$ oder des mit H_2O zum Brei angeriebenen, neutralen Salzes in kaltes H_2O entsteht ein käsiger Niederschlag, der sich bald in zarte, perlmutterglänzende Schuppen umwandelt; durch Kochen einer HNO_3-haltigen Lsg. von Bi mit überschüssigem Metall (Philips, Journ. Pharm. 18.

688; Duflos, A. P. [2] 23. 307; Herberger, Repert. 55. 289, 306; Ullgren, Berz. Jahrb. 17. 169; Dulk, Repert. 33. 1; Heintz, J. pr. 45. 102); durch Erhitzen von $Bi(NO_3)_3$ während einiger Stunden auf 148,7° (Gladstone, Soc. 3. 480). Sehr zarte, seideglänzende Nadeln und Schuppen; aus kryst. $Bi(NO_3)_3$ dargestellt schwach perlglänzendes, lockeres Pulver; röthet feuchtes Lackmuspapier; muss rasch von der Flüss. getrennt und auf dem Filter gesammelt, durch Pressen oder Auflegen auf wiederholt zu wechselndes Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit werden, und darf nicht oder nur wenig mit H_2O gewaschen werden, da sonst Zersetzung in ein basischeres unlösl. und ein saureres lösl. Salz eintritt (Duflos). In H_2O ganz oder fast unlösl.

$BiO(NO_3) + 2H_2O$. Das nach einer der vorstehenden Methoden gewonnene Salz enthält 2 Mol. H_2O, von denen bei 100° 1 Mol. entweicht (Becker, A. P. 55. 31, 129; Heintz l. c.).

$BiO(NO_3) + 3H_2O$ oder $Bi(OH)_2(NO_3) + 2H_2O$ ist die Zusammensetzung des bei Zersetzung des $Bi(NO_3)_3$ durch H_2O bei gewöhnlicher T. entstehenden Niederschlages; kleine, hexagonale Tafeln, die je nach der T., bei der sie getrocknet werden, Krystallwasser, auch das Konstitutionswasser verlieren und in $BiO(NO_3)$ übergehen; in H_2O, das HCl, HNO_3 oder Essigsäure enthält, lösl. (Ditte, C. r. 79. 956).

$6Bi_2O_3.5N_2O_5 + 9H_2O$, durch Zersetzung einer sauren Bi-Lsg. oder des kryst. $Bi(NO_3)_3$ mit H_2O von mehr als 50°; nach dem Trocknen ein weisses, sehr lockeres Pulver, das durch Waschen mit H_2O, bis das Filtr. nicht mehr sauer reagirt, in $4Bi_2O_3.3N_2O_5 + 9H_2O$ übergeht (Becker l. c.).

$5Bi_2O_3.4N_2O_5 + 9H_2O$ entsteht aus $BiO(NO_2) + 2H_2O$ bei längerem Verweilen desselben in der Flüss., aus der es gefällt wurde, bei gewöhnlicher T. und Anwesenheit von freier HNO_3; bei 40 bis 50° erfolgt die Umwandlung am raschesten; grössere, dickere Prismen als $BiO(NO_3)$; das Volumen des Niederschlages verringert sich bei der Bildung des basischeren Salzes merklich (Becker l. c.).

$4Bi_2O_3.3N_2O_5 + 9H_2O$, durch Zersetzung des $6Bi_2O_3.5N_2O_5 + 9H_2O$ mit H_2O, bis das Filtr. nicht mehr sauer reagirt; ungleich grössere Prismen; getrocknet ein schweres Pulver (Duflos; Janssen, A. P. 68. 1, 129).

$5Bi_2O_3.3N_2O_5 + 8H_2O$ entsteht aus $BiO(NO_3) + 2H_2O$, welches von anhängender HNO_3 völlig befreit ist, durch Behandeln mit viel H_2O, wobei nahezu vollständige Lsg., sodann Abscheidung des basischeren Salzes erfolgt; setzt sich schlecht ab, ist nicht krystallinisch, getrocknet ein äusserst zartes, aber nicht lockeres Pulver; wahrscheinlich damit identisch ist das aus $Bi(NO_3)_3$ durch Anrühren mit dem 24fachen Gewichte H_2O und Zusatz von sehr verd. NaOH bis zur neutralen Reaktion entstehende Salz, das nur $6H_2O$ enthalten soll (Janssen l. c.).

$2Bi_2O_3.N_2O_5 + H_2O$ entsteht durch Einwirkung von H_2O von 90° (Ruge l. c.), von 100° (Lüddeke, A. 140. 277; Ditte, C. r. 77. 956); amorphes, von kochendem H_2O nicht weiter veränderliches Pulver (Ditte l. c.); durch langes Erhitzen mit viel H_2O auf 200° geht es in Bi_2O_3 über (Rousseau und Tite, Cr. r. 115. 174).

Das käufliche Magisterium bismuthi, das mitunter nennenswerthe Mengen Pb, 1,1% bis 9,8% (Carnot, C. r. 86. 718; 87. 208;

Chapuis und Linossier, C. r. **87.** 169) enthält, aber frei von Pb erhalten wird, wenn die Flüss. nach der Fällung noch sauer reagirt (Riche, C. r. **86.** 1502), ist sehr wahrscheinlich ein Gemenge; nach Janssen (l. c.) von $5Bi_2O_3.3N_2O_5 + 8H_2O$ mit dem neutralen $Bi(NO_3)_3$, nach Ditte (l. c.) von $BiO(NO_3)$ mit $BiO(NO_3) + BiO(OH)$, oder von $BiO(NO_3)$ mit $2Bi_2O_3.N_2O_5$.

Wismuth und Phosphor.

Geschmolzenes Bi nimmt nur wenig P auf (Pelletier); wird dadurch brüchiger und weniger blätterig (Marx, Schw. **58.** 471). Trockener PH_3 verwandelt auf 100° erh. $BiCl_3$ unter Entweichen von HCl in einen schwarzen Körper, wahrscheinlich BiP; in höherer T. verbrennlich unter Hinterlassung von P-haltigem Bi (Cavazzi, G. **14.** 219). Beim Einleiten von PH_3 in Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ fällt ein schwarzer Niederschlag, der beim Destilliren allen P verliert (Berzelius; Landgrebe, Schw. **55.** 100).

Wismuthphosphit fällt aus einer mit NH_3 neutralisirten Lsg. von H_3PO_3 auf Zusatz von mit NH_3 neutralisirtem $BiCl_3$ als reichlicher, weisser Niederschlag; beim Erhitzen entwickelt es H (Rose).

Wismuthorthophosphat $BiPO_4$, neutrales Salz, fällt aus den Lsgn. auf Zusatz von Na_2HPO_4 als weisser Niederschlag (Wenzel; Chancel, C. r. **50.** 416); basisches $2BiPO_4 + 3Bi_2O_3$ beim Fällen von NH_3-haltiger Lsg. von Na_3PO_4 mit NH_3-haltiger Lsg. von Wismuthcitrat (Cavazzi, G. **14.** 289).

Wismuthpyrophosphat $Bi_4(P_2O_7)_3$, wie Orthophosphat als weisser Niederschlag (Chancel l. c.); löst sich im Ueberschusse des $Na_2H_2P_2O_7$ (Stromeyer); aus mit Essigsäure versetzter Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ und $Na_2H_2P_2O_7$ fällt ein voluminöser, weisser, amorpher Niederschlag, der in 24 Stunden in ein schweres, krystallinisches Pulver übergeht, das unter dem Mikroskope als aus zwei verschiedenen Arten von Kryst. bestehend zu erkennen ist (Schwarzenberg, A. **65.** 2).

Wismuthmetaphosphat aus $Bi(NO_3)_3$ mit Lsg. von HPO_3 und NH_3 als weisser, in überschüssigem NH_3 unlösl. Niederschlag (Persoz).

Wismuthtetrametaphosphat durch Zusammenschmelzen von Bi_2O_3 mit überschüssiger HPO_3; beim langsamen Erstarren und fortwährenden Umrühren als krystallinische Masse (Fleitmann, P. A. **78.** 233, 338).

Wismuth und Arsen.

Durch Zusammenschmelzen von 14 Thln. Bi und 1 Thl. As entsteht eine beim Erstarren sich stark ausdehnende Legirung; das Gemisch von 3 Thln. Bi und 1 Thl. As dehnt sich beim Erstarren nicht aus, ist röthlichweiss, von unvollkommen blätterigem Bruche (Marx, Schw. **58.** 464). Bei längerem Schmelzen hält Bi nur 1/15 seines Gewichtes As zurück (Bergmann, Opusc. **2.** 281). Durch Einleiten von

AsH_3 in Bi-Lsgn. gefälltes Arsenwismuth verliert beim Erhitzen fast alles As (Berzelius).

Wismutharseniat $BiAsO_4 + \frac{1}{2} H_2O$, neutrales Salz, aus Lsg. von $Bi(NO_3)_3$ mit H_3AsO_4 fällbares, weisses, geschmackloses, schwierig schmelzbares Pulver (Scheele); durch Fällung mit Na_2HAsO_4, wie Orthophosphat (Salkowsky, J. pr. **104**. 129); gibt beim Glühen mit Kohle sublimirendes As und in H_2O und HNO_3 unlösl., in HCl lösl. As-haltiges Bi (Berzelius; Thénard).

$2BiAsO_4.3Bi_2O_3$, basisches Salz; Darstellung wie die des entsprechenden Phosphates; weisser, in H_2O unlösl., in Säuren llösl. Niederschlag (Cavazzi, G. **14**. 289).

Wismuth und Antimon.

Die beiden Metalle lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; eine Legirung aus gleichen Theilen dehnt sich beim Erstarren stark aus; die aus 1 Thl. Bi mit 2 resp. 4 Thln. Sb weniger (Marx, Schw. **58**. 464).

Wismuthantimoniat $BiSbO_4 + H_2O$, neutrales Salz, wird durch Zusatz einer konz. Lsg. von $KSbO_3$ zu einer verd. Lsg. von Wismuthammoniumcitrat als weisser Niederschlag gefällt (Cavazzi, G. **15**. 37).

$BiSbO_4.2Bi_2O_3$, basisches Salz; wie voriges durch Fällen mit zur Bildung des neutralen Salzes ungenügenden Mengen von $KSbO_3$ (Cavazzi l. c.).

von Sommaruga.

Kohlenstoff.

Carboneum.

C; AG. 11,97. W. 4.

Es sind drei Arten von C zu unterscheiden, zwei kryst., Diamant und Graphit, und die amorphe, welche sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden und desshalb als drei allotrope Modifikationen zu betrachten sind.

Diamant.

Demant, zuweilen als αC bezeichnet.

Die als kostbarste Edelsteine geschätzten Diamanten sind durchsichtige, mehr oder minder farblose, selten ganz schwarze Kryst. von reinstem C. Dem Aussehen nach von Diamant verschieden, und als Schmuckstein unbrauchbar, in seinen Eigenschaften ihm jedoch verwandt, findet sich in grösserer Menge eine schwarze mikrokrystallinische Masse von etwas geringerer Reinheit: der Carbonado oder Carbon.

Als dritte, härteste Modifikation von Diamant ist endlich zu betrachten der Diamantbord der Steinschneider, aus durchscheinenden, nicht durchsichtigen, farblosen oder graulichen Sphäroiden bestehend.

Geschichtliches. Im Alterthum hiess der Diamant wegen seiner Härte Adamas „der Unbezwingliche“, ein Beiwort, das zuerst auch andern Stoffen, z. B. dem Stahl beigelegt, allmählich zum Namen des Edelsteins wurde, den poetische Ausschmückung „durch Hammer und Amboss unbezwinglich“ nannte. Platon nennt und bezeichnet vielleicht auch mit seinem „Goldspross“ den Diamanten, den er aber als schwärzlich anführt. Dann erwähnt ihn Theophrast in seiner 315 v. Chr. geschriebenen Abhandlung περὶ λίθων § 19 zusammen mit einem ihm ähnlichen „glühende Kohle“ (Karfunkel) genannten sechskantigen Edelstein. Er hält ihn für unverbrennlich und unterscheidet

ihn von dem vulkanischen aschenartigen Bimstein. Von den späteren Büchern über Edelsteine sind nur wenige Bruchstücke erhalten, doch schöpft aus ihnen Plinius, der als Römer den Diamant sehr hoch schätzte; in seiner Naturkunde 37, 55 bis 61 und 200 unterscheidet er sechs Sorten von Diamant nach Farbe, Güte und Fundort, mischt aber den richtigen Thatsachen manches Unverstandene und Fabelhafte bei, z. B. von der magnetischen Kraft des Diamanten (daher adiman, aimant). Aus adamant ist die Form Diamant (Demant) entstanden. Da der Diamant von Indern und Römern als kostbarster Edelstein geschätzt wurde, so muss er bearbeitet worden sein; vom Schleifen des Diamanten oder von Diamantbord ist uns nichts aus dem Alterthum überliefert und vielleicht erhielt das Abendland die Steine bearbeitet aus Indien; dagegen spricht Plinius und daher das Mittelalter von dem Spalten des Diamanten mittelst Bocksblut. In Eisen gefasste Splitter brauchte man zum Graviren (Plinius).

Fundstätten waren in ältester Zeit afrikanische Goldgruben „für gurkensamengrosse“ Diamanten, später Indien, von da durchsichtige Diamanten von der Grösse einer Haselnuss, „aus einer doppelten sechsseitigen Pyramide“ bestehend. Zweifelhaft sind Arabien, Macedonien und Cypern. Die Notiz, dass Diamanten zusammen mit Bernstein an der Ostsee gefunden werden, hat schon Plinius zurückgewiesen; dagegen scheint der Ural als Fundstätte bekannt gewesen zu sein (Dion. Per. 318; Amm. Marc. **21**. 8, 31).

In späterer Zeit und besonders im Mittelalter schrieb man dem Diamant allerhand übernatürliche und heilkräftige Wirkungen zu. Hunc lapidem adeptus include in cote argentea et consecratum porta et invictum te praestabit et indomitum adversus inimicos et hostes et maleficos et ab omnibus superbis hominibus, quia efficieris universis formidolosus. Repellit autem omnem metum et visiones incertorum somniorum simulacra umbrarum et venena et lites (Damigerm, De lapidibus 3. et ed. Abel 166).

Der Bemerkung von Thomas von Cantimpré bei Vincentius Bellovacensis im Speculum nat. 49, dass die Schiffer sich des Diamanten bedienen, um durch Reiben einer Nadel daran einen Magnet als eine Art Compass zu erhalten, liegt vielleicht eine Verwechselung mit Magneteisenstein zu Grunde (vergl. Schade, Altdeut. Wörterbuch II. 2. Aufl. 1318).

In Deutschland war im Mittelalter der berühmteste Diamant der sogen. „Waise“, der grosse Diamant in der Kaiserkrone. Der Sage nach soll ihn Herzog Ernst II. von Schwaben aus Indien nach Deutschland gebracht und seinem Stiefvater Kaiser Konrad II. geschenkt haben (vergl. Bartsch, Herzog Ernst, Wien 1869).

Bergmann bewies aus dem Verhalten des Diamanten vor dem Löthrohre zu Flüssen, dass Kieselerde nicht in demselben enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die „Terra nobilis“, in ihm an. Nach Erkennung der Verbrennbarkeit des Diamanten ordnete er ihn in seiner Sciagraphia den Erdharzen zu (Kopp, III. 291).

Die Verbrennlichkeit des Diamanten, obwohl schon früher erkannt und von Newton aus dem grossen Refraktionsvermögen vermuthet, wurde 1694 und 1695 durch Averami und Taglioni auf Ver-

anlassung des Grossherzogs Cosmos III. von Toscana in dem Focus eines starken Brennglases erwiesen. Die Verbrennung in heftigem Ofenfeuer liess Franz I. feststellen (Kopp l. c.). Ebenso beschreibt D'Arcet 1766 in seinem Mém. sur l'action d'un feu égal violent .... sur un grand nombre de terre, de pierre etc. Verbrennungen des Diamanten im Feuer des Porzellanofens. Dies wurde bestätigt durch Macquer, D'Arcet, Rouelle, Cadet und Lavoisier. 1773 stellte dann Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Verbrennungsversuche in einer mit H_2O oder Hg abgesperrten Glocke, im Focus eines Brennglases an, die bewiesen, dass hierbei CO_2 gebildet wird (Oeuvres de Lavoisier II. 38, 64; Crell, A. 1788. **1.** 552; **2.** 55).

Die Verbrennung des Diamanten zu CO_2 wurde bestätigt durch Smithson Tennant (Scher. J. **2.** 287); Oxydation durch HNO_3 und die Identität mit C durch Guyton de Morveau 1799 und 1808 (A. ch. **84.** 20, 233). Umwandlung von Schmiedeeisen in Stahl durch Behandlung mit Diamant durch Makenzie 1800 (Scher. J. **7.** 362), durch Allen und Pepys 1807 (N. Gehl. **5.** 664), welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge CO_2 erhielten, durch H. Davy (Schw. J. **2.** 42; **12.** 200; Gilb. A. **35.** 433; **49.** 1), der 1840 mit dem Brennglas Cosmos' III. arbeitete. Hierdurch wurde die Vermuthung Biot und Arago's widerlegt, wonach der Diamant mit Rücksicht auf sein Refraktionsvermögen mindestens ein Viertel seines Gewichts H enthielte.

Die Identität der aus Diamant erhaltenen CO_2 mit gewöhnlicher wurde 1890 durch Identifizirung beider in Form von Soda durch A. Krause (B. **23.** 2409) nachgewiesen.

Bis zum Anfang des vorigen Jahrhunderts waren Ostindien und Borneo die einzigen Fundorte des Diamanten (vergl. oben). 1797 wurden die Diamantfelder in Brasilien entdeckt. 1867 wurde der erste südafrikanische Diamant, 1869 der 83 karatige „Stern des Südens", 1871 das berühmte Kimberley-Feld (im Kapland) entdeckt, und von da an, besonders aber seit Einführung der Maschinenarbeit, 1879, datirt der Aufschwung der afrikanischen Diamantgräberei (H. Winklehner, Ch. C. **1888.** 192; Oest. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **35.** 559, 570), 1851 und 1867 wurden die Diamantfelder Australiens (Neu-Südwales) entdeckt.

1892/93 wurde Diamant in dem Meteoreisen vom Cañon Diablo gefunden (König, Foote, Mallard, Friedel, Moissan). Gleichzeitig hatte man bezüglich des Vorkommens der terrestrischen Diamanten in dem Olivin immer mehr und mehr den Hauptgemengtheil des Muttergesteines aller ursprünglichen Lagerstätten des Diamanten erkannt, und die Beziehungen dieses Minerals, sowie des kosmischen Meteoreisens zu dem Erdinnern wiesen darauf hin, dass der Diamant das Produkt eines pyrochemischen Prozesses ist, und dass er seine Entstehung einem Krystallisationsvorgange unter Bedingungen der T. und des Druckes verdankt, wie sie bei dem allmählichen Erkalten der Himmelskörper in dem feuerflüssigen Magma des Inneren derselben erfüllt sind, seine Bildung somit aus flüss. Fe bei hohem Druck und hoher T. erfolgen müsse. Das Letztere fand experimentelle Bestätigung durch Moissan, der den C aus seiner Lsg. in einer

flüss. Eisenmasse als Diamant kryst. erhielt, als er bei plötzlicher Abkühlung durch Erzeugung einer erstarrten Rinde den erforderlichen Druck schuf.

Vorkommen. Aeltere Fundorte, hauptsächlich in Indien; besonders berühmt die Gruben von Golconda, wo 1622 schon an 30000 Arbeiter mit dem Aufsuchen von Diamanten beschäftigt gewesen sein sollen (Walker, Ueber die Minen von Golconda, Ann. des sc. phys. et nat. Genève **22**. 178; J. **1884**. 774; Arch. ph. nat. **12**. 178). Jetzt noch besonders die Gruben von Bundelkondo, ferner Sumatra, Borneo, Malacca (vergl. Ritter's Erdkunde von Asien **4**. [2] 343; Borneo, Horner's und Leonhard's Jahrb. f. Mineral. **1838**. 8; Fehling **2**. 959; Zerrenner, Z. f. d. Geol. **2**. 404).

In Brasilien die Provinzen Minas Geraës (Ueber Vorkommen grosser Diamanten in Minas Geraës, L'Inst. **1853**. 159; Heusser und Claraz, Lagerstätte der Diamanten in Minas Geraës, Z. f. d. Geol. **11**. 448; J. **1860**. 742). Matagrosso, Sierra Diamantina (Ueber Vorkommen und Gewinnung der Diamanten in Brasilien: Spix und Martius, Reise **2**. 433 und Eschweges, Reise **2**. 105; Fehling l. c.). Im Glimmerquarzit bei Cocaes, Minas Geraës (Gorceix, Ch. C. **1888**. 191; C. r. **105**. 1139); Mikroskopisch im Diamantsandlager von Acqua suja bei Bagagem, Minas Geraës (E. Hussak, Ch. C. **1891**. II. 871; A. d. k. k. Hofmus. **6**. 113). Auffindung mehrerer sehr grosser Diamanten, darunter einer von 247 Karat (A. Damour, J. **1883**. 774). Im anstehenden Itacolumit auf Serra da Grammagoa, nördlich von Diamantina (Lamonosoff, B. J. B. **24**. 295; A. ch. **7**. 241). Als konstant vorkommende Mineralien im Diamantsand von Bahia und Minas Geraës führt Damour (J. **1853**. 930) an: Quarz, Granat, Feijaõ, wasserhaltige phosphorsaure Thonerde, Rutil, Anatas, Titaneisen, Magneteisen, Eisenglanz, Eisenoxydhydrat, Gold. Itacolumit als Muttergestein der Diamanten zuerst angegeben von Pohl, Fundort am Corrego dos Bois (nicht Rois!) in der Serrão Màjo (E. Döll, J. **1880**. 1401). Besprechung der brasilianischen Lagerstätten Gorceix (J. **1881**. 345). Die Diamanten Brasiliens finden sich auf zweierlei Lagerstätten vor: 1. auf sekundärer, in einem dem echten Gelenkquarz ähnlichen Sandstein; 2. in einem rothen Thon, welcher unmittelbar durch Zersetzung des primären Gesteins, eines echten Itacolumits, entstanden ist (O. A. Derby, J. **1883**. 1827; Sill. Am. [3] **23**. 97; **27**. 34; Z. kryst. J. 424).

Neuerdings besonders in Südafrika (Kapdiamanten) Kimberley-Feld, H. Winklehner (Ch. C. **1888**. 192; Oest. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **35**. 559, 570). In der „blauen Erde" findet sich neben Carbonado auch heller Diamant (H. Moissan, Ch. C. **1893**. I. 621; C. r. **116**. 292). Die die südafrikanischen Diamanten begleitenden Mineralien sind: Brauneisenstein, Achat, Chalcedon, Carneol, Jaspis, Heliotrop, seltener Opal und Granat (F. v. Hochstetter, J. **1871**. 1129). Zugleich mit Brocken von Quarzit finden sich: Granit, Thonschiefer, Granat, Turmalin, Spinell, Achat und Eisenkies eingebettet in einem fetten Thon (J. Shaw, J. **1871**. 1129; Sill. Am. [3] **1**. 69; vergl. auch E. Cohen, J. **1873**. 1137; J. Min. **1873**. 52, 150; J. **1884**. II. 1898; J. Min. **1884**. Ref. **1**. 318). Beschreibung des Diamantvorkommens im Griqualande, Südafrika, in Tuffen von Granit etc. Das Auftreten zahlreicher Diamant-

spaltungsstücke wird durch die Gewalt der Tufferuption erklärt (F. v. Kobell, J. **1872**. 1889; Abh. d. k. bayr. Akad. II. 11. **1**. 222). Beschreibung des Vorkommens in Südafrika F. Gröger (J. **1873**. 1137); Cohen (J. **1876**. 1217; J. Min. **1876**). Untersuchung diamantführender Sande aus Südafrika St. Munier (J. **1877**. 1255; C. r. **84**. 250); Daubrée (J. **1877**. 1256; C. r. **84**. 1124). Beschreibung der Lagerstätten der südafrikanischen Diamanten J. A. Roovda Smit (J. **1880**. 1400).

Seltenere Vorkommen. Kalifornien, im Sande der Goldwäschereien, neben Zirkon, Quarz, Topas (D. **199**. 76); Arizona (D. **201**. 275; H. J. Burkart, J. **1871**. 1130; J. Min. **1871**. 756. Dies bezweifelt Silliman, J. **1873**. 1137); in den Goldwäschereien, Twitty's-Grube, zu Rutherford County, in der Itacolumitregion zu Nord-Carolina (J. **1847/48**. 1152), bei Dysartville in Nord-Carolina in Mc. Dowel County (G. F. Kunz, Ch. C. **1888**. 415); in den Goldwäschereien zu Plum Creaks, Pears County (G. H. Nichols; G. F. Kunz, Ch. C. **1891**. I. 726; Sill. Am. [3] **41**. 252); in den Goldwäschereien von Cherokee, Buttea, Kalifornien, neben Zirkon, Topas, Quarz, Chromeisenstein, Titaneisen, Platin und Osmium-Iridium (Sillimann, J. **1873**. 1136; Sill. Am. [3] **5**. 384; **6**. 152; L'Inst. **1873**. 271; Ch. N. **27**. 212); Wisconsin (G. F. Kunz, Ch. C. **1892**. I. 915); Ostrand der Appalachen, Westrand der Sierra Nevada, hier wie dort mit Au; Manchester in Virginien (G. F. Kunz, Ch. C. **1893**. I. 900). Vorkommen in den Vereinigten Staaten (Patterson, Z. f. d. Geol. **2**. 61; Sill. Am. [2] **8**. 294); in den Goldbezirken Australiens (Dana, J. **1853**. 774; Sill. Am. [2] **15**. 433); Neu-Südwales (Clarke, J. **1871**. 1129; Ch. N. **24**. 16; A. Liversidge, J. **1883**. 1827; Z. kryst. **7**. 427; **8**. 87); zu Inverell in Neu-Südwales in Begleitung von Saphir, Topas, Granat, Ilmenit (C. Friedel, Ch. C. **1890**. I. 695; Bl. soc. min. de France **9**. 64); in dem Metall führenden Sand von Freemantle Phipson (J. **1867**. 970; C. r. **64**. 87; J. Min. **1867**. 608); in dem Goldsand des Flusses Gumel, Provinz Konstantine (B. J. B. **16**. 107).

Auf Veranlassung einer Erklärung Humboldt's (P. A. **31**. 608), dass das Terrain der Bergwerksdistrikte des Urals das Vorkommen von Diamanten vermuthen lasse, fand man 1830 bis 1833 37 Stück Diamanten bei Bissersk am Bisserskflusse (Berzelius, B. J. B. **15**. 213). Am Ural in ursprünglicher Felsart, Itacolumit, Gelenkquarz, einem Talkschiefer (G. Rose, B. **4**. 903). Verzeichniss der vom Jahre 1830 bis 1847 in der Diamantgrube Adolphsk bei Krestowosdwiskhensk gefundenen Diamanten Zerrenner (Z. f. Geol. **1**. 482; J. **1850**. 697; vergl. Petzholdt, Naturgesch. des Diamanten, Dresden 1842; Blum, Edelsteinkunde, Stuttgart 1834. 100). Diamantfelder von Jagersfontaine (A. Knop, Ch. C. 1891. II; Oberrhein. Geol. Verein **22**. 1, 16). Ausführliche Skizze über das Vorkommen der Diamanten in verschiedenen Erdtheilen W. B. Clarke (J. **1871**. 1129; Ch. N. **24**. 16, 40, 64, 78). Zusammenstellung der Gesteine des Diamantvorkommens nach ausländischen Quellen und dem Material der Dresdener Sammlung H. B. Geinitz (J. **1871**. 1130; J. Min. **1871**. 767). Der Diamant soll auf Gängen und nicht auf den kryst. Schiefern selbst ursprünglich vorkommen (J. **1884**. II. 1899).

In dem Meteorstein vom Cañon Diablo in Neu-Mexiko (A. F. Foote, Ch. C. **1892**. II. 756). Dieser Meteorstein enthielt kleine Höhlungen, in denen sich schwarze Diamanten befanden (Mallard, Ch. C. **1892**. I. 870). Bei der Isolirung derselben auf chemischem Wege aus diesem Fe erhielt man dem Carbonado ähnliche Körper, welche zu CO_2 verbrennen (C. Friedel, Ch. C. **1893**. I. 227; C. r. **115**. 1037). Der Meteorit vom Cañon Diablo ist wenig homogen und enthält neben kastanienbraunem C von geringer Dichte schwarze Diamanten (Carbonados) und durchsichtige Diamanten (H. Moissan, Ch. C. **1893**. I. 625; C. r. **116**. 288; C. Friedel, Ch. C. **1893**. I. 626; C. r. **116**. 290).

Bildung. 1. Aeltere Ansichten. Schon Parrot (B. J. B. **19**. 297; N. J. Min. **1888**. 5, 540) schloss aus dem Vorhandensein einer nicht kryst. kohleähnlichen Masse in einem Diamanten auf die vulkanische Bildung desselben, wie Berzelius (l. c.) bemerkt, „mit wenig Wahrscheinlichkeit". Im Allgemeinen hielten die älteren Theorien den Diamanten für organischen Ursprungs (Petzholdt, B. J. B. **22**. 198; J. pr. **23**. 475) besonders in Folge der netzartigen Struktur der Asche. Abbildungen der „vegetabilischen" Fremdkörper in unverbrannten Diamanten Petzholdt (J. pr. **25**. 468). Wöhler (B. J. B. **23**. 272) konnte dieselben nicht finden, hielt jedoch die Farbe einiger Diamanten für vegetabilisch. Brewster (B. J. B. **19**. 38; L'Inst. Nr. 256) schloss aus der schichtenförmigen Struktur eines Diamanten, welche Veranlassung zu Doppelbrechung gab, dass er organischen Ursprungs sei, und sich wie Bernstein bei seiner Bildung in weichem Zustande befunden habe. Auch Liebig (Agrikulturchemie **1840**. 286) hielt ihn für vegetabilisch.

Diamant soll aus Anthracit entstanden sein, indem H, O, N und S neben einem Theil des C sich verflüchtigt und der Ueberschuss an C bei dem geänderten Gleichgewichtszustand der Atome bei niederer T. den kryst. Zustand des Diamanten angenommen habe (Wilson, J. B. **1850**. 697; Proc. of roy. soc. of Edinburgh. **1850**. 301).

Die Verwandlung des Diamanten bei grosser Hitze in Graphit macht die Bildung des Diamanten durch Einwirkung starker Hitze auf organische Substanzen und Kohle unwahrscheinlich (Despretz, J. **1849**. 37; C. r. **29**. 709; J. **1850**. 252; C. r. **30**. 367).

Die von Brewster beschriebenen Einschlüsse comprimirter Gase in Diamanten hält Simmler (J. **1858**. 675; P. A. **105**. 466) für flüss. CO_2 und vermuthet, es möge der Diamant durch Krystallisation aus seiner Lsg. in liquider CO_2 entstanden sein.

Die Bildung des Diamanten soll durch Zersetzung von CS_2 erfolgt sein (Lionnet, J. **1866**. 111; C. r. **63**. 213; J. pr. **99**. 62).

In ähnlicher Weise, wie krystallisirtes S aus H_2S, soll Diamant durch langsame und unvollständige Oxydation dampfförmiger, aus Erdspalten ausströmender Kohlenwasserstoffe gebildet sein, wobei die Krystallisation durch die Vegetation eingeleitet worden sei (Chancourtois, J. **1866**. 111; Ch. C. **1866**. 1037; Rossi, J. **1866**. 111; C. r. **63**. 408).

Aus Einschlüssen, welche er für Algen hielt, schliesst Göppert (J. **1869**. 1186), dass Diamant durch wässerige Bildung zuerst im amorphen Zustand entstanden sei, aus dem er allmählich heraus-

krystallisirte. Ansichten über seine Bildung B. W. Clarke (J. **1871.** 1129; Ch. **24.** 16, 40, 64, 78). A. Favre (J. **1856.** 828) glaubt, dass er bei hoher T. aus CCl_4 abgeschieden worden sei.

Die Bildung des Diamanten aus Lsg. in überhitztem H_2O unter hohem Druck nimmt A. B. Griffith (J. **1882.** 1519; Ch. N. **46.** 105) an.

Die südafrikanischen Diamanten sollen sich während der Eruption der Tuffe durch eine Umwandlung von organischer Substanz bei starkem Druck und hoher T. gebildet haben (J. A. Roovda Smit, J. **1880.** 1401; Arch. neérl. **15.** 61).

In dem im Itacolumit beobachteten Asphalt erblickt E. Döll (J. **1880.** 1401; Verh. d. geol. Reichsanstalt **1880.** 78; J. Min. **1881**; Ref. **1.** 10) den Rest des Diamanten liefernden Stoffes.

2. Erkenntniss des den Diamanten führenden Muttergesteines und die hieraus folgenden neueren Theorien der Bildung. Olivin ist der Hauptgemengtheil des Muttergesteines der südafrikanischen Diamanten, in Borneo der Serpentin, ebenso in Neu-Südwales, ähnlich im Ural, Peridot und Serpentin in Nord-Carolina und Nord-Kalifornien (C. Lewis, J. **1887.** I. 456; Ch. C. **1887.** 1522; Ch. N. **56.** 153). Das Muttergestein der südafrikanischen Diamanten ist eine an Magnesiumsilikaten reiche eruptive Gesteinsbreccie, welche schwarze Schiefer und Melaphyre durchsetzt, von geringen Porphyren aber durchsetzt wird. Begleiter des Diamanten sind Diopsid, Enstatit, Granat, Glimmer, Wollastonit, Diallag, Zirkon, Ilmenit, Chromit, Rutil, Korund, Apatit, Fragmente von Granit, Pegmatit, Schiefer, so dass der Diamant zusammen mit der Eruptivbreccie dem Erdinnern entstammt. Das Erdinnere hat eine analoge Zusammensetzung wie die Meteorsteine. Die Bildung erfolgt im feuerflüssigen Erdinnern (Daubrée, Ch. C. **1890.** I. 870; C. r. **110.** 18). Die Beziehungen des Diamanten zu Olivingestein, dem nächsten Verwandten des Meteoriten, weisen darauf hin, dass C-haltiges Fe im Erdinnern durch hinzutretende H_2O-Massen in FeO und Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird, wobei sich C als Diamant ausscheidet (A. Knop, Ch. C. **1891.** II. 873; Oberrhein. geol. Ver. **22.** 1). Von schmelzendem Silikatmagma von der Zusammsetzung des „blue ground" (Kapland) wird Diamant korrodirt (W. Luzi, B. **25.** 3. 2470).

Der Diamant ist der dem C bei hoher T. zukommende Gleichgewichtszustand. Die Bildung erfolgt:

1. Im Schmelzflusse. Diamant zeigt die Eigenschaften aller im Schmelzfluss sich bildenden Kryst. (Eis, Stahl);
2. bei hohem Druck. Einschlüsse von komprimirten Gasen;
3. bei schneller Abkühlung; Explosionen;
4. bei Gegenwart von mehr oder weniger karbonisirtem H (J. Werth, Ch. C. **1893.** I. 597; C. r. **116.** 323).

Versuche der künstlichen Darstellung des Diamanten. „Der Kunst, Diamanten hervorzubringen, hat man mit ähnlichem Eifer wie der Goldmacherkunst nachgestrebt" (Berzelius, B. J. B. 1830. 9. 72). Gannal wollte 1829 (Journ. de chim. med. **4.** 582) durch Zersetzung von CS_2 mittelst P Diamanten erhalten haben. Cagnard

de Latour erhob auf die Priorität der künstlichen Erzeugung des Diamanten Anspruch; seine vorher hinterlegten Diamanten erwiesen sich bei den Untersuchungen durch Thénard und Dumas als Silikate (B. J. B. 9. 72). Ueber die Diamanten Gannal's ist nichts weiter bekannt geworden (Berzelius, B. J. B. 10. 70).

Einen glänzenden, stellenweise kryst. Absatz von der Härte des Diamantpulvers erhält man, wenn im luftleeren Raume zwischen einem Kohlencylinder und einem Platindrahtbündel bei 3 bis 6 cm Abstand ein durch einen Induktionsstrom hervorgebrachter elektrischer Lichtbogen etwa 1 Monat lang unterhalten wird (Despretz, J. 1853. 319; C. r. 37. 369, 433; J. pr. 61. 55). Als ein schwacher elektrischer Strom länger als 2 Monate von C als +Pol, zu Pt als —Pol durch schwach angesäuertes H_2O geleitet wurde, zeigte sich der Pt-Draht mit einer schwarzen Schicht bedeckt (Despretz, J. 1853. 319; C. r. 37. 369, 433; J. pr. 61. 55). Bei sechsmonatlicher Einwirkung eines schwachen elektrischen Stromes auf mit Alkohol verd. CCl_4 überzog sich der kupferne +Pol mit grünlichen Kryst., der aus Pt bestehende —Pol mit einer bräunlichen, warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Substanz, deren Härte dem Diamanten nahe war (Despretz, J. 1853. 319; C. r. 37. 369, 433; J. pr. 61. 55). Aus CS_2 soll sich kryst. C neben SnS_2 abscheiden durch Eintauchen eines spiralförmig mit dünner Zinnfolie umwickelten Pt- oder Au-Bleches (Lionnet, J. 1866. 111; C. r. 63. 213).

Nach einem nicht näher angegebenen Verfahren wollte J. Mactear (J. 1879. 229; Ch. N. 40. 306) den Diamanten künstlich erhalten haben; diese Diamanten erwiesen sich jedoch als Silikate (N. St. Maskelyne, J. 1880. 276; Ch. N. 41. 4; C. r. 90. 249). Durch Erhitzen von Kohlenwasserstoffen mit gewissen Metallen (Mg) bei Gegenwart von beständigen N-haltigen Verbindungen (Knochenöl) in schmiedeeisernen zugeschweissten Röhren soll Diamant entstehen (J. B. Hannay, J. 1880. 276; Proc. R. Soc. 30. 188, 450; Ch. N. 41. 97, 106; Beiblätter 4. 255). Eine Analyse des 14 mg schweren Produktes ergab 97,5 C, Rest N (J. B. Hannay, J. 1881. 1344; Mon. scient. [3] 11. 222). Nach demselben Prinzip wie das Si wurde auch C kryst. erhalten beim Ueberleiten von dampfförmigem CCl_4 über schmelzendes Gusseisen, wobei der sich ausscheidende C vom Fe aufgelöst wurde, während gleichzeitig $FeCl_3$ sublimirte, so dass eine allmähliche Uebersättigung und Abscheidung des C aus der feuerflüssigen Lsg. eintrat (H. St. Claire-Deville, J. 1856. 350; A. ch. [3] 49. 62).

Darstellung. Der C ist im geschmolzenen Fe im Zustand der Lsg. und kryst. bei langsamer Abkühlung vorzugsweise als Graphit bei schneller Abkühlung, indessen ist der C gezwungen, als Diamant zu kryst., und die Härte des Fe lässt sich als von unzähligen kleinen Diamanten auf der Oberfläche herrührend denken (R. Sidney Marsden, J. 1882. 1363; Beiblätter 6. 732; Proc. R. Soc. Edinb. 11. 368. 1881).

Sättigt man Fe mit C bei T. bis 3000°, so entsteht beim Erkalten bei 1100 bis 1200° ein Gemisch von amorphem C und Graphit, bei 3000° kryst. C in Form von Graphit; lässt man jedoch unter Druck

erkalten, so bildet sich kryst. C in Form von Diamant. Um diesen Druck zu erhalten, kühlt man 2000 bis 3000° heisses, mit C ges. Fe in kaltem H_2O oder man führt es in eine Bombe aus weichem Fe ein, welche durch H_2O gekühlt wird (H. Moissan, Ch. C. **1893**. I. 624; C. r. **116**. 218).

Zur Gewinnung der Diamanten aus diesen Fe-Massen löst man in HCl, wobei Graphit, ein kastanienbrauner, fadenförmig gewundener C und sehr dichter C hinterbleibt. Man behandelt nun der Reihe nach mit Königswasser, siedender H_2SO_4, HFl, $KClO_3$ und rauchender HNO_3 und schlämmt schliesslich mit spezifisch schweren Flüss. (Bromoform) die spezifisch leichteren C-Arten ab (H. Moissan l. c.).

Durch Einwirkung von S auf C-reiche Fe-Spähne im geschlossenen Rohr bei 400 bis 500° erhält man ein schwarzes Pulver, das Korund ritzt (C. Friedel, Ch. C. **1893**. 625; C. r. **116**. 224).

Physikalische Eigenschaften. Der Diamant ist regulär kryst. C in reinstem Zustande. Die Krystall-Grundform ist ein regelmässiges Octaëder. Meist abgeleitete Formen. Häufig Hexakistetraëder, Hexakisoctaëder und Kombinationen und Zwillinge derselben, sowie Kombinationen der beiden Tetraëder mit dem Hexakistetraëder, meist mit gekrümmten Flächen. Leicht spaltbar nach dem Octaëder. (Eine aus Diamant geschliffene Linse zeigte indess Doppelbrechung, vergl. Optische Eigenschaften.)

Da sich Unterschiede der Formen des Diamanten in Stellung 1. und 2. nicht finden, ist Diamant holoëdrisch und die hemiëdrisch entwickelten Kryst. sind abnorm gebildet, wie denn in Südafrika Kryst. vorkommen, welche an dem einen Ende holoëdrisch, an dem andern hemiëdrisch entwickelt sind. Diese Formen erklären sich aus den krystallotektonischen Verhältnissen des Diamanten (A. Sadebeck unter Benützung des literarischen Nachlasses G. Rose's, A. B. **1876**. 578; J. **1876**. 1217).

Dagegen spricht die physikalische Verschiedenheit der abwechselnden Octaëderflächen eines Kryst. mO.O für die Hemiëdrie des Diamanten (K. Martin, J. **1878**. 1199; Z. geol. Ges. **30**. 521; J. Min. **1879**. 156. Hiergegen Sadebeck, J. **1878**. 1200; Z. geol. Ges. **30**. 605 und Hirschwald, J. **1877**. 1256; Z. kryst. **1**. 212; J. Min. **1877**. 524). Das Fehlen aller tetraëdrischen Ecken an einem südafrikanischen Diamanten beweist die holoëdrische (und nicht hemiëdrische) Natur desselben (H. Baker, J. **1880**. 276; Ch. soc. J. **37**. 579).

Die sphärischen Abrundungen des Bords sollen nicht durch mechanische Abrundungen entstanden sein, sondern mikrokrystallinische Aggregate darstellen mit fortifikationsähnlichen Zeichnungen, ähnlich wie bei gewissen Achaten. Hieraus folgt auch seine grössere Härte (E. H. v. Baumhauer und H. Behrens, J. **1881**. 1344; Arch. néerl. **16**. 377).

Die farblosen Diamanten besitzen den grössten Glanz und die grösste Härte (Mohs'sche Härteskala = 10). SG. 3,5 bis 3,55.

SG. verschiedener Diamanten:

	Luft-T.	T. des H_2O	SG.	Corr. SG. (für $H_2O=0^0$ und luftleeren Raum)
Brillant, fast farblos, vom Kap . . .	8,0	8,0	3,5217	3,51812
Brillant, schwach gelb, vom Kap . .	8,8	8,0	3,5242	3,52063
Roher Diamant, gelblich, vom Kap . .	6,8	5,2	3,5205	3,51727
„ „ klein, vollständig rein, vom Kap	9,0	6,8	3,5197	3,51631
Roher Diamant mit einem kleinen schwarzen Flecken im Inneren, vom Kap .	5,5	4,9	3,5225	3,51934
Roher Diamant, mit grossem Flecken und Spalten, vom Kap	9,0	7,5	3,5065	3,50307
Roher Diamant, blau, aus zwei Kryst. gebildet, vom Kap	8,0	7,0	3,5178	3,51436
Bord, sphäroidal, grau durchscheinend, aber nicht durchsichtig	9,0	7,5	3,5100	3,50383
Bord. sphäroidal, weiss, vom Kap . .	14,0	12,5	3,5080	3,50329
Bord, kleiner, vom Kap	14,0	12,5	3,5030	3,49806
Grauer Carbonado von Brasilien . . .	13,0	10,0	3,2041	3,20053
Grünschwarzer Carbonado von Brasilien	13,0	10,8	3,2969	3,29287
Schwarzer Carbonado von Brasilien . .	13,0	11,1	3,1552	3,15135
Sphäroidaler Carbonado von Brasilien .	13,0	11,5	3,3493	3,34497
„ „ „ „ .	13,0	12,0	3,2080	3,20378
Graue Masse, halb durchscheinend, bestimmt krystallinisch	14,0	11,5	3,5111	3,50652
Weisse Masse, halb durchscheinend, ein wenig krystallinisch	13,0	11,7	3,5068	3,50215

(**Baumhauer**, J. **1873**. 237; Arch. néerl. **8**. 1; J. **1877**. 1253; Arch. néerl. **8**. 97; W. A. **1**. 462).

Als Mittelzahl aus den ersten fünf Diamanten ergibt sich 3,51835 bei 4^0 (**Baumhauer** l. c.). Mittelzahl bei $18{,}1^0 = 3{,}51432$ (**Schrötter**, A. W. [2] **63**. 462).

SG. des grossen Diamanten der k. k. österr. Schatzkammer „Florentiner“ = 3,5143 (**Schrauf**, A. W. [2] **54**. 479); der „Etoile du Süd“ aus Brasilien = 3,529 bei 15^0 (**Dufrenoy**, J. **1855**. 904; C. r. **40**. 3; P. A. **94**. 475); des 873 g schweren Diamanten von Dysartville = 3,549 (G. F. **Kunz**, Ch. C. **1888**. 415).

Der Ausdehnungskoeffizient des Diamanten ist sehr klein und nimmt mit sinkender T. schnell ab, so dass er bei $-42{,}3^0 = 0$ und bei dieser T. der Diamant das grösste SG. hat (**Fizeau**, P. A. **128**. 583; C. r. **60**. 1161; P. A. **126**. 611; J. **1865**. 21).

Linearer Ausdehnungskoeffizient α bei verschiedenen Tn. t:

t	α	t	α
50^0	0,000001286	10^0	0,000000707
40	0,000001142	0	0,000000562
30	0,000000997	—38,8	0,000000000
20	0,000000857		

Der Ausdehnungskoeffizient wächst proportional der Erhöhung der T. Die Gesammtheit der Bestimmungen lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$l_t = l_0 (1 + a t + b t^2)$$
$$a = 0{,}00000056243$$
$$b = 0{,}0000000072385$$
t = die Zahl der Grade von 0° an
l_0 = die Länge des Körpers bei 0°
l_t = die Länge des Körpers bei t°

(Fizeau, J. **1865**. 21; C. r. **60**. 1161; P. A. **126**. 611).

Linearer Ausdehnungskoeffizient: Ist l_0 die Länge eines Stabes bei 0°, so beträgt die bei t° $l_t = l_0 (1 + \beta t)$. Ist V_0 das Vol. bei 0°, so beträgt dasselbe bei t° $V_t = V_0 (1 + 3\beta t)$

$t = 40^0$ $\beta = 0{,}00000118$
$t = 50^0$ $\beta = 0{,}00000132$

Die Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten für 1° = 1,44 Hundertmillionstel (Fizeau, P. A. **138**. 26).

Kubischer Ausdehnungskoeffizient: $\alpha^3{}_{\vartheta = 40} = 0{,}00000354 \quad \frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta} = 4{,}32$ (Fizeau, P. A. **128**. 583; J. **1866**. 26; C. r. **62**. 1111, 1133; A. ch. [4] **8**. 333).

Spez. Wärme bei 8 bis 98° 0,1469 (Regnault), bei 3 bis 14° 0,1146 (De la Rive und Marcet), bei 22 bis 70° 0,1452 (Wüllner und Bettendorf) (H. F. Weber, J. **1872**. 53; B. **1872**. 301).

Die spez. Wärme des Diamanten nimmt mit der T. zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner anderen Substanz, die Werthe bei 0°, 100°, 200° verhalten sich nahe wie 1 : 2 : 3. Die wahre spez. Wärme beträgt:

T.	Spez. Wärme = α	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$
—50,5	0,0635	
		0,000802
—10,6	0,0955	
		0,000812
+10,7	0,1128	
		0,000837
33,4	0,1318	
		0,000859
58,3	0,1532	
		0,000856
85,5	0,1765	
		0,000831
140,0	0,2218	
		0,000779
206,1	0,2733	
		0,000716
247,0	0,3026	

$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ ist von —50 bis +60° langsam wachsend, von +60 bis 250° stetig abnehmend. Bei höherer T. wird die Abnahme so klein, dass die spez. Wärme nahezu konstant wird.

606,7	806,5	985,0°	
0,4408	0,4489	0,4589	spez. Wärme.

$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ beträgt jetzt nur den 17. Theil des Temperaturintervalls von 0 bis 100, d. h. ist von derselben Grössenordnung, wie $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ bei

den Elementen, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetz folgen (H. F. Weber, J. **1874**. 63; P. A. **1875**. 154, 367).

Spez. Wärme 15 bis 1040° 0,366 (Dewar, B. **5**. 814), 0,10415 (Carbonelli, Ch. C. **1892**. I. 148, 734). Diamant leitet Wärme und Elektrizität schlecht. Zeigt geringe Festigkeit, so dass er im Stahlmörser gepulvert werden kann.

Verbrennungswärme für 1 kg in Cal.: Diamant zu $CO_2 = 7770{,}1$ (Favre und Silbermann, A. **88**. 149), 7833,3 (Berthelot, C. r. **90**. 1240); Diamant zu $CO = 2141{,}7$ (Berthelot l. c.).

Optische Eigenschaften. Eine aus Diamant geschliffene Linse zeigte Doppelbrechung (Brewster, B. J. B. **19**. 37; L'Inst. Nr. 256). Dieselbe wird durch leere prismatische Kanäle hervorgerufen (Tricourt und Oberhauser, B. J. B. **19**. 37; P. A. **43**. 242). Nähere Untersuchung einer plankonvexen Diamantlinse von sehr kurzer Brennweite, welche als Loupe drei Bilder gab, zeigte eine grosse Menge sehr feiner paralleler Streifen, welche das Licht ungleich reflektiren (Brewster, J. **1852**. 160; Phil. Mag. [4] **3**. 284; L'Inst. **1852**).

Die schwarzen porenartigen Flecken, welche sich im polarisirten Licht mit einem schwarzen Kreuz umgeben, werden als Kryst., welche in Wirklichkeit durchsichtig und weiss, wegen des weit geringeren Brechungsvermögens gegenüber dem Diamant schwarz erscheinen, gedeutet (H. C. Sorby und P. J. Butler, J. **1869**. 1182; Lond. Proc. R. Soc. **17**. 291). Ein Diamant, der optisch einachsig ist A. Schrauf (J. **1874**. 1228; Mineral. Mitth. **1873**. 289). Farbige Streifen des „Kohinor" im polarisirten Licht Brewster (J. **1852**. 160; L'Inst. **1852**. 407).

Fluorescenz und Phosphorescenz. R. Boyle hat bereits 1693 die Angabe gemacht, dass einige Diamanten durch die Wärme der Hand phosphoresciren, das Licht absorbiren, wenn sie einer Kerze nahe gebracht werden, und Licht ausstrahlen, wenn sie gerieben werden (G. F. Kunz, Ch. C. **1891**. II. 562).

Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz J. H. Gladstone (J. **1860**. 742; Rep. 29; Brit. Assoc. Not. and Abstracts 69).

Ein wasserheller Diamant von 92 Karat zeigte 20 Minuten lange Phosphorescenz (A. M. Edwards, J. **1884**. I. 367; Beibl. **8**. 511).

Die Phosphorescenz nach Bestrahlung durch Sonnenlicht oder Bogenlicht, oder nach Reibung an Holz oder Tuch zeigen alle Diamanten. Dieselbe ist keine elektrische, da sie auch durch Reibung an Metall auftritt (G. F. Kunz, Ch. C. **1891**. II. 562; Nature **44**. 88; Nat. Rundschau **6**. 400).

In dem Raum der „strahlenden Materie" phosphoresciren Diamanten sehr lebhaft, theils blau, theils gelbgrün, theils gelblich, theils roth, die letzteren zeigen ausser einem kontinuirlichen Spectrum meist die Na-Linie, die gelben meist drei Linien, $\lambda = 537$ (schwach), $\lambda = 513$ und $\lambda = 503$ (Crookes, J. **1881**. 132; Lond. Proc. R. Soc. **32**. 206; A. ch. [5] **23**. 555; Ch. N. **43**. 237; C. r. **92**. 1281).

Brechungsexponent für Na-Licht = 2,420 (A. Becquerel, A. ch. [5] **12**. 5. 1877; C. r. **84**. 211).

Brechungsexponent $\mu = 2{,}4168$ (Fizeau), $\mu = 2{,}4195$ (Descloizeaux, W. A. **22**. 425).

Das Dispersionsäquivalent der Diamanten ist sehr viel kleiner, als nach Analogie mit organischen Verbindungen von grossem C-Gehalt zu erwarten ist. Die Brechungsexponenten für verschiedenes Licht sind:

$$\begin{aligned} \mu_{Na} &= 2{,}417024 \text{ und } 2{,}417227 \\ \mu_{Li} &= 2{,}408449 \\ \mu_{Tl} &= 2{,}425487 \\ \mu_{Na}-\mu_{Li} &= 0{,}008778 \\ \mu_{Tl}-\mu_{Na} &= 0{,}008260. \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich für μ_n nach Ketteler: $\mu_n = A + 6\lambda_D^2.\lambda_n^{-2} = 2{,}378531 + 0{,}038696\lambda_D^2.\lambda_n^{-2}$; nach Cauchy: $\mu_n = A + 6\lambda_n^{-2} = 2{,}378531 + 0{,}013432\lambda_n^{-2}$ (A. Schrauf, J. **1881**. 12; J. **1884**. I. 299; W. A. **22**. 224).

Molekularrefraktion: $\frac{1}{n-1} . \frac{dn}{dt} = 0{,}000015$ (H. Dufet, J. **1886**. 293; Beibl. **10**. 398).

Das von der Oberfläche reflektirte, ebenso das durchfallende Licht ist polarisirt (Airy und Maccullagh, B. J. B. **19**. 39; P. A. **44**. 544).

Carbonado, poröser, derber Diamant von kryst., feinkörniger Struktur, bildet schwarze oder bräunlichschwarze Körner oder Bruchstücke, die mitunter bis zu 1 kg schwer sind. SG. bei 12° 3,012 bis 3,255 (Rivot, J. **1849**. 715; J. pr. **47**. 460; C. r. **38**. 317; A. Min. [4] **14**. 423). Zeigt unter der Loupe unregelmässig irisirende Blättchen mit feinen Vertiefungen. Härter als Topas (Rivot l. c.), besitzt Hohlräume, in welchen Octaëder bemerkbar sind (Kenngott, J. **1860**. 742). Eigenthümliche Streifen am schwarzen Diamant von Bahia konnten durch Pressung und Reibung zweier Exemplare gegen einander künstlich hervorgerufen werden (Daubrée, J. **1877**. 1256; C. r. **84**. 1277; Z. kryst. **2**. 106).

Anthracitischer Diamant gleicht dem Anthracit. Härte wie Diamant. SG. 1,66 (Douhet, Les Mondes, April 1867).

Die künstlichen Diamanten Moissan's sind theils schwarz, theils durchsichtig. Erstere mit rauher Oberfläche, Farbe grauschwarz wie Carbonado, ritzen Rubin, SG. 3 bis 3,5. Einige von tiefschwarzer Farbe zeigen krumme Flächen. Die durchsichtigen Bruchstücke haben Fettglanz, zeigen parallele Streifung und manchmal dreieckige Eindrücke, kleinere Kryst. ähneln den Bruchstücken von durchsichtigem Diamant aus der „Blauen Erde“ vom Kap (Moissan, Ch. C. **1893**. 624; C. r. **116**. 218).

Chemische Zusammensetzung. Diamant hinterlässt beim Verbrennen Asche, bei 0,5 bis 0,8 g Diamanten Bruchtheile eines Milligramms betragend, weisse, gelbe, schwarze Flocken, theilweise magnetisch, optisch aktiv (C. Friedel, J. **1884**. I. 366; Bl. [2] **41**. 106). Farbige enthalten 0,05 bis 0,2% Asche, Fe_2O_3 und SiO_2 (Petzholdt, J. pr. **23**. 475; **28**. 474). Verbrennt unter Hinterlassung einer (allerdings sehr geringfügigen) Asche (Roscoe, J. **1882**. 15; C. r. **94**. 1180). Diamantbordasche: Fe, Si, auch Ca (Moissan, Ch. C. **1893**. I. 849).

Beim Schmelzen mit Na_2CO_3 und K_2CO_3 unter CO-Entwickelung lässt sich in dem CO weder H noch Kohlenwasserstoff auffinden (Moissan, Ch. C. **1893**. I. 850; C. r. **116**. 460). Moissan's künstliche Diamanten enthalten eine schwach ockergelblich gefärbte Asche (Moissan, Ch. C. **1893**. I. 625; C. r. **116**. 218). Anthracitischer Diamant hat die Zusammensetzung 97 C, 0,5 H, 1,5 O (Douhet, Les Mondes, April 1867).

Molekulargewicht. Die spez. Wärme des Diamanten ist höher als die der Holzkohle (Regnault), woraus ein höheres MG. des Diamanten folgt (De la Rive und Marcet, B. J. B. **21**. 8).

Wenn die Gruppen C_2, C_3, C_4 die Molekulargrössen von amorphem C, Graphit und Diamant sind, so entsprechen die Produkte dieser MG. in die spez. Wärmen 0,2608, 0,2000, 0,147 dem Doulong-Petit'schen Gesetz, wonach dies Produkt = 6,4 sein soll (P. J. von Kerckhoff, J. **1867**. 29; Arch. néerl. **2**. 280). Unter Zuhülfenahme der wechselnden W. hält Kolbe (J. **1873**. 11; J. pr. [2] **7**. 119) das MG. C_3 für möglich. Aus der spez. Wärme 0,10415 ergibt sich MG. = 60, da dieses das Produkt 6,249 im Einklange mit dem Gesetze von Dulong-Petit liefert (Carbonelli, Ch. C. **1892**. I. 148).

Chemisches Verhalten. Bei Luftabschluss. In H verändert sich Diamant auch bei Weissglut nicht. Beim Erhitzen in Leuchtgas bedeckt er sich mit einer Schicht von festhaftendem Graphit, der beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennt und den unveränderten Diamanten zurücklässt (Morren, J. **1870**. 288; C. r. **70**. 990). In einem Bett von MgO und einer dicken Schicht von Graphit kann man ihn unverändert glühen (R. v. Schrötter, J. **1871**. 256; W. A. [2] **63**. 462). Bei plötzlichem Erhitzen im Kohlenbogen unter Abschluss von O dekrepitirt er und die Stücke erscheinen von Graphit geschwärzt. Bei langsamem Erhitzen bleibt er unverändert (G. Rose, J. **1872**. 213; B. A. **1872**. 516). Unter Abschluss der Luft wandelt sich Diamant beim S. des Stabeisens in Graphit um, bei Zutritt der Luft ebenfalls erst bei sehr hoher T. Der Carbonado von Bahia spritzt bei Weissglut feine, staubartige Theile aus (G. Rose, J. **1872**. 1088; B. A. **1872**. 516; J. Min. **1872**. 873). Kapdiamanten, in H auf 1200° erh., ändern ihr Gewicht nicht (Moissan, Ch. C. **1893**. I. 850; C. r. **116**. 460). Gefärbte Diamanten sollen sich beim Erhitzen im H- oder Cl-Gas vorübergehend oder dauernd entfärben (Flight, B. **1873**. 1413). Gelbliche Diamanten im H-Strom auf 1200° erh. hellen sich manchmal auf, verlieren aber ihre Durchsichtigkeit (Moissan, Ch. C. **1893**. I. 850; C. r. **116**. 460). Ein der Pariser Akademie vorgelegter Diamant (etwa 4 g), welcher in normalem Zustand weiss mit einem Anflug ins Bräunliche war, zeigte beim jedesmaligen Erhitzen eine rosenrothe Färbung, die nach 8 Tagen wieder verschwand (Halfen, J. **1866**. 911; C. r. **62**. 1036; P. A. **128**. 176; J. pr. **98**. 228). Zwischen zwei Kohlenspitzen von 100 Paaren einer Bunsen-Batterie erweicht der Diamant und verwandelt sich in eine koksähnliche Masse, die Glas ritzt; SG. vorher 3,336, nachher 2,67 (Jacquelin, J. **1847/48**. 333; C. r. **24**. 1050; A. ch. **20**. 459). Im Kohlenbogen von 500 Bunsen verwandelt sich Diamant in Graphit und bildet bei längerem Erhitzen kleine geschmolzene Kügel-

chen (Despretz, J. **1849.** 37; C. r. **29.** 709; J. **1850.** 252; C. r. **30.** 367). Hierbei vergrössert er sein Volumen plötzlich auf das Acht- bis Zehnfache, wird glasartig, weiss, undurchsichtig und die Elektrizität nicht leitend (Gassiot, J. **1850.** 252; Ch. Gaz. **1850.** 338; Ph. C. **1850.** 893). Beim unvollständigen Verbrennen in O ist eine Schwärzung oder ein Zerspringen von Diamanten nicht zu beobachten, so dass die Ueberführung in Koks oder Graphit zweifelhaft erscheint (v. Baumhauer, J. **1873.** 238; Arch. néerl. **8.** 1).

Im CO_2-Strom, im Knallgas- oder CO-Gebläse verschwindet er allmählich ohne Zeichen von Schmelzung (Jacquelin, J. **1847/48.** 333; C. r. **24.** 1050; A. ch. **20.** 459; Morren, J. **1870.** 289). Er wird dabei matt und nimmt an Gewicht ab (v. Baumhauer, J. **1873.** 238; Arch. néerl. **8.** 1). Im Wasserdampf bei Weissglut bleibt er unverändert (v. Baumhauer l. c.; Jacquelin l. c.).

Bei Zutritt von O verbrennt Diamant zu CO_2. Im O-Strom unterhält er die Verbrennung, an der Luft erlischt er. Im Knallgasgebläse auf einer Unterlage von CaO oder Reissblei verbrennt er schnell (Sillimann, Sill. Am. J. **5.** 361; Schw. **39.** 190). Auf MgO, dem Knallgasgebläse ausgesetzt, wird er schwarz. Auf Pfeifenthon erh. erscheint er etwas geschmolzen (Murray, Ann. of phil. **22.** 463; Gmelin-Kraut II. I. 69). Zum Theil im Knallgasgebläse verbrannt, zeigt der Diamant abgeschmolzene Ecken (Marx, Schw. J. **47.** 324). Beim Erhitzen im Luftstrom im Kohlenbogen wird er erst rothglühend, dann weissglühend, bis er verschwindet (G. Rose, J. **1872.** 213; B. A. **1872.** 516). Verbrennt auch vor dem Löthrohre (G. Rose l. c.). Bei unvollständigem Verbrennen des Diamanten im O-Strom bildet sich eine blauviolette Flamme ähnlich der, mit welcher CO-Gas verbrennt (v. Baumhauer, J. **1873.** 238; Arch. néerl. **8.** 1).

Die Verbrennung des Diamanten erfolgt zunächst ohne wahrnehmbare Feuererscheinung und 40 bis 50° über dieser T. mit deutlicher Flamme. 1. Ockergelber Carbonado 690° mit Flamme; 2. schwarzer Carbonado 710 bis 720° mit Flamme; 3. durchsichtiger Diamant aus Brasilien fängt bei 760 bis 770° ohne Flamme zu brennen an; 4. desgl. wie 3; 5. geschliffener Diamant vom Kap 780 bis 790° ohne Flamme; 6. brasilianischer Diamantbord 790° ohne Flamme, 840° mit Flamme; 7. Diamantbord vom Kap wie 6.; 8. sehr harter Bord, härter als Diamant, 800° ohne Flamme, 878° unter Feuererscheinung (Moissan, Ch. C. **1893.** I. 850; C. r. **116.** 460).

Durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bei 180 bis 230° wird Diamant zu CO_2 oxydirt (R. E. und W. B. Rogers, J. **1847/48.** 333; L'Inst. **1849.** 379; Sill. Am. J. [2] 6. 110).

Diamant wird bei 50 bis 60° von einem Gemisch von $KClO_3 + HNO_3$ nicht merklich angegriffen (Berthelot, J. **1869.** 240; C. r. 68; J. **1870.** 978; A. ch. [4] 19. 399). Trockenes Cl reagirt bei 1100 bis 1200° nicht auf Diamant, ebensowenig HFl. S-Dämpfe wirken auf Diamant erst bei 1000°, auf schwarzen bei 900° unter Bildung von CS_2. Na-Dämpfe bei 600° sind ohne Einwirkung. Fe verbindet sich beim S. energisch mit Diamant und verwandelt sich in Gusseisen, das beim Erkalten Graphit abscheidet. Geschmolzene Alkalidisulfate greifen Diamant nicht an; mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 verschwindet er schnell und gibt CO (Moissan, Ch. C. **1893.** I. 850; C. r. **116.** 460). Bildet

mit Pt geschmolzen Kohlenstoffplatin (R. v. Schrötter, J. **1871**. 256; W. A. [2] **63**. 462; Moissan, Ch. C. **1893**. I. 850; C. r. **116**. 460). Kohlt Fe bei 1160° (Hempel, J. **1881**. I. 453; B. **1885**. 998).

Verwendung und Technik. Unreine Steine, Carbonado etc., finden vielfache Verwendung als Zapfenlager für Uhren, zum Glasschneiden, als Spitzen der Bohrmaschinen für Bergwerke und Tunnelbauten, zu letzterem Zwecke besonders die in grösserer Menge (bis 1 kg) sich findenden brasilianischen Carbonados. Diamanten mit geraden Kanten ritzen Glas, ohne es zu schneiden, und dienen als „Schreibdiamanten“. Hingegen schneidet Diamant Glas, sobald seine Kanten rund sind. Reiner Diamant ist der geschätzteste Edelstein. Um als solcher in Anwendung zu kommen, wird der Diamant „geschnitten“ und „geschliffen“. Früher wurden die natürlichen und die Spaltungsflächen durch Poliren glänzend gemacht (Spitzstein); Ludwig van Berquen erfand um 1460 die Kunst, den Diamant zu schneiden und mit Diamantpulver oder Diamantspath (Korund) zu schleifen. Unter Schneiden der Edelsteine versteht man häufig das Schleifen, daher Steinschneider (Graham-Otto II. 2. Abth. 680). Um Glanz und Farbenspiel (Feuer) vollkommen zu zeigen, muss der Diamant nach bestimmten Regeln in vielfältigen Formen geschliffen und polirt werden, die je nach der ursprünglichen Gestalt und der Verwendung als Schmuckstein verschieden sind. Vor dem Schleifen wird dem Diamant häufig durch Spalten mit einem Stahlmeissel eine regelmässige Gestalt gegeben. Da der Diamant nur von kohlenstoffhaltigem B geritzt wird, das bisher ebenso theuer ist, wie Diamantpulver, so dient zum Schleifen und Poliren Diamantpulver oder der noch härtere Diamantbord und Carbonado. Im Stahlmörser hergestelltes Diamantpulver wird mit Olivenöl angemacht und das Schleifen und Poliren geschieht auf einer Scheibe von weichem Stahl, welche sich horizontal mit grosser Geschwindigkeit um ihre Achse dreht, indem anfangs grobes, dann immer feineres Pulver aufgegeben wird und die Diamanten, in einen Halter eingekittet, gegengedrückt werden. Diamant wird als Brillant oder Rosette geschliffen. Die geschätzteste Form ist der Brillant, der aus zwei abgestumpften, mit der Basis („Rundiste“) aneinanderstossenden Kegeln besteht. Der obere Theil (Pavillon oder Krone), halb so hoch, wie der untere, endigt oben in einer Fläche (Tafel), welche vier Neuntel vom Durchmesser der Rundiste hat und drei Reihen (32) rhombische und dreiseitige Facetten; der untere Theil (Unterkörper, Cülasse) ist pyramidenförmig, hat 24 Facetten und endigt in die untere Fläche oder Kalotte, welche ein Fünftel der Grösse der Tafel hat.

Bei der Rosette ist der untere Theil flach, der obere bildet eine aus 24 dreiseitigen Facetten bestehende Pyramide. Selbst sehr kleine Steine werden als Rosetten geschliffen; auf der Weltausstellung von 1867 sah man 1500 Rosetten auf 1 Karat, die unter dem Mikroskop den regelmässigen Schliff zeigten; 1000 Rosetten auf 1 Karat, jedes also etwa 0,2 mg schwer, werden mit etwa 40 Pfennig das Stück bezahlt.

Die Durchsichtigkeit der Diamanten heisst „das Wasser“ (Steine ersten, zweiten etc. Wassers), das Farbenspiel der Flächen „das Feuer“.

In den Zeiten der Renaissance fasste man den Diamanten in Gold und gab ihm, um sein Feuer zu erhöhen, eine schwarze oder farbige Folie (vergl. Benvenuto Cellini in seinem „Trattato"). Heute fasst man ihn in Silber und à jour, da das Gold der Fassung ihm leicht einen gelblichen Schein verleiht, der sich nicht angenehm bemerklich macht. Die moderne Juwelierkunst behandelt den Diamanten sozusagen naturalistisch, indem sie damit Blumen, Blumensträusse etc. zusammensetzt. Es hat dies jedoch den Nachtheil, dass die Strahlen des Diamanten sich dadurch häufig gegenseitig stören und so ein unruhiges Gefunkel entsteht.

Die grössten und berühmtesten Diamanten sind: 1. Regent oder Pitt, 136,75 Karat; vollkommener Brillantschliff, Paris. 2. Orlow, 194,75 Karat, Spitze des russischen Scepters, stammt aus den alten Gruben Indiens. 3. Koh-i-noor, 106 1/16 Karat, flacher, ovaler Brillant, Königin von England, stammt aus Indien. 4. Der Florentiner oder Toskaner, 139,5 Karat, Schatzkammer zu Wien. 5. Stern des Südens, 125 Karat, Brillant, wog roh 250 Karat, grösster in Brasilien gefundener Diamant, in Amsterdam geschliffen. Andere grosse Diamanten sind: Polarstern, 40 Karat; Kaiserin Eugenie, 41 Karat; Nassak, 87 5/8 Karat; Piggot, 82 1/4 Karat; Der Schah, 95 Karat; der Hope, dunkelblauer Diamant, 44 1/4 Karat; Stern von Südafrika, Matam, Pascha etc. Alle diese Diamanten werden von einem in Südafrika 1893 gefundenen übertroffen, welcher 971,75 Karat wiegt.

Tennant hatte die Hypothese aufgestellt, dass der Koh-i-noor, der Orlow und ein dritter grosser Diamant von 132 Karat Stücke eines Riesendiamanten seien, der 793 Karat schwer gewesen sein müsste, und hat dies durch Nachahmung dieser Diamanten in Flussspath von ähnlichen Blätterdurchgängen zu beweisen versucht. Es könnte dies der früher viel genannte Grossmogul gewesen sein (v. Kleefeld, Der Diamant; Virchow und Holtzendorff, Samml. wiss. Vortr. 241; Kluge, Handbuch der Edelsteinkunde, Leipzig 1860; Schrauf, Handbuch der Edelsteinkunde, Wien 1869; ferner zu Koh-i-noor: J. **7.** 1806; J. **1852.** 830; **1856.** 828; Litt. zu Südstern: Dufrendy, J. **1855.** 904; zu Stern von Südafrika: J. **1884.** 1898; vergl. ferner J. **1853.** 930; **1854.** 806).

Graphit.

Reissblei, Wasserblei, Plumbago.

Zuweilen als βC bezeichnet.

Graphit ist die undurchsichtige, kryst., allotrope Modifikation des C, welche mit Rücksicht auf ihr physikalisches Verhalten auch als metallischer C bezeichnet wird.

Geschichtliches. Erst Scheele zeigte 1779, dass Graphit C enthalte, während man ihn bis dahin wesentlich für Pb-haltig ansah und ihn mit den verschiedensten Mineralien, insbesondere mit Molybdänglanz (Molybdaena) verwechselte. Selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasserblei anstellte und zeigte, dass

darin kein Pb enthalten sei, hielt Molybdänglanz und Graphit noch für identisch. Ebenso Quist 1754. Scheele zerlegte Molybdänglanz mit HNO_3 und erkannte darin das „acidum molybdaenae" (De molybdaena 1778). Ebenso behandelte er 1779 (De Plumbago) Graphit und zeigte, dass derselbe durch HNO_3 in CO_2 verwandelt werde und dass er mit Arseniksäure erh. diese unter Entwickelung von CO_2 zu arseniger Säure mache. Er schloss daraus, dass Graphit eine Art mineralischer Kohle sei, welche viel fixe Luft (CO_2) und Phlogiston enthalte. Das Fe, welches er im Graphit wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unwesentlichen Bestandtheil desselben; endlich schloss er noch, dass auch im Gusseisen Graphit enthalten sei (H. Kopp, III. 290). Dass Fe in der That ein unwesentlicher Bestandtheil des Graphits ist, hat indess erst Karsten nachgewiesen, indem er Anthracit und Graphit, wie Berzelius (B. J. B. 7. 205) berichtet, „aller Wahrscheinlichkeit nach richtiger Weise, für C hält, der möglicher Weise mit einer geringen Menge H oder H und O verbunden ist, zu deren Konstitution aber die Einmischung eines Metalles nicht gehört, wie wir es gewöhnlich vom Graphit vermutheten, den Karsten das reine Kohlenmetall nennt." Karsten's Ansicht wurde durch eigene Befunde von Berzelius (l. c.) und später ausführlich durch Sefström (B. J. B. 10. 71; Jern-Contorets Annaler 12. 145) gestützt.

Vorkommen. Findet sich in den ältesten Gebirgsformationen (Gneiss, Granit, krystallinischer Schiefer) in Lagern, Nestern oder Gängen, in abgerundeten Massen, oder schieferig oder säulenförmig gesondert. Bisweilen grössere Platten, sechsseitige Tafeln. — Auf Ceylon. Im Ratnapura und Kaltara im zersetzten Gneiss, Laterit, in zahlreichen verästelten Gängen von 12 bis 22 cm Mächtigkeit (J. Walther, Ch. C. 1890. II. 20; J. d. d. geol. Ges. 41. 359). — In Amerika bei Sonora (Eureka-Black Lead Mine), in Kalifornien (Ch. N. 1868. 209); in den laurentischen Gesteinen Kanadas, neben einem grossen Reichthum von C (J. W. Dawson, J. 1870. 1267; Sill. Am. [2] 50. 130); im Kalkstein von Port Henry, New York (J. F. Kemp, Ch. C. 1890. II. 263; Sill. Am. [3] 40. 62). — In Neu-Seeland in der Golden Bay (R. W. Emerson, Mc. Ivor, J. 1887. 443; Ch. N. 55. 125). — In Russland. Faserige Graphitvarietäten, deren Struktur an die des Holzes erinnert, im Gouvernement Irkutsk (J. 1863. 791); in einem granitartigen Gestein von Iozcffowka und Samezyk in Volhynien (F. Kreutz, Ch. C. 1891. II. 877; Anz. Akad. Wiss. Krakau 1890; Min. J. 1890. II. 392). Das grosse Graphitlager von Sibirien wurde 1847 von Alibert entdeckt (vergl. C. Rammelsberg, B. 1873. I. 188). — In Deutschland. Bei Wirges bei Montabaur in Nassau (Casselmann, J. 1860. 742); in Klüften eines mitteldevonischen Kalkes im Distrikt Wiedewiese (Oberes Röhrthal), Westphalen, theils derb, theils Kalkspath mit einer 0,2 bis 0,5 mm dicken Rinde überziehend (G. vom Rath, J. 1874. 1228; J. 1874. 521); bei Passau, Beschreibung des Vorkommens, Reinigung und Werthbestimmung der graphithaltigen Erde des Passauer Waldes (H. Putz, J. 1885. II. 2069). — In Böhmen. Beschreibung der südböhmischen Graphitlager (Bonnefoix, J. 1879. 1180; Ann. Min. [7] 15. 157). Die Graphitlager befinden sich zwischen Egget-

schlag und Prisnitz im Krumauer Bezirke innerhalb eines 23 km langen und 16 km breiten Gebietstücks dem Gneiss regelrecht im Streichen eingelagert, der häufig als Hornblendegneiss ausgebildet ist und in der Nähe der Graphitlager Kalk führt. Da, wo der Eisenhut mächtig ist, ist der Graphit edel und C-reich, sonst durch Kaolin verunreinigt (A. Pallausch, Ch. C. **1890**. II. 322; Berg- u. Hüttenm. J. **37**. 95; Verh. d. geol. Reichs. **1889**. 335). — In Grönland. — Das berühmte, älteste Graphitlager von Borrowdale bei Keswick in Cumberland (England) ist jetzt erschöpft (vergl. C. Rammelsberg, B. **1878**. I. 188). — In Meteoreisen. Im Meteorstein von Cranbourne bei Melbourne, Australien, mit Hohofengraphit identisch (Berthelot, J. **1871**. 258; C. r. **73**. 494; Bl. [2] **16**. 237).

Vorkommen und Bildung in Hüttenprodukten und technischen Betrieben. Die künstliche Bildung von Graphit wurde zuerst 1778 von Scheele beobachtet. C ist in geschmolzenem Gusseisen bis zu 4% lösl. und scheidet sich daraus als Graphit aus. Löst man das Fe in einer Säure, so bleibt der Graphit zurück. In hexagonalen Tafeln in den Schlacken der Burgereisenhütte bei Dillenburg (J. **1851**. 751). Ueber die künstliche Bildung von Graphit namentlich in Hohöfen K. C. v. Leonhardt (J. **1856**. 829; J. Min. **1856**. 398). Der Graphit findet sich in weissem und grauem Roheisen, und bildet sich auch, wenn flüss. Eisenoxydulsilikat (z. B. Schlacke der Puddelöfen) mit Steinkohlenklein von fetter Kohle in Berührung kommt (Schafhäutl, J. **1859**. 208; J. pr. **76**. 257). Nicht jede Kohle und jede Schlacke liefert unter diesen Umständen Graphit, auch herrscht eine grosse chemische Verschiedenheit in den als Hohofengraphit bezeichneten Substanzen (Schafhäutl, J. **1859**. 208; J. pr. **76**. 257).

Graphit der Hohöfen soll aus Cyanverbindungen abgeschieden sein (R. Wagner, J. **1870**. 1110; Z. **1869**. 230).

Im Schmiedeeisen in einer eigenthümlichen Form „amorpher Graphit" (Forquignon, J. **1880**. 1253). Ueber die Zustände des Graphits im Eisen A. Ledebur (Ch. C. **1888**. 1635; Stahl und Eisen 8. 742). Im Würfelnickel in kleiner Menge (Jungck, J. **1876**. 212; D. **222**. 94). Bei der Aufarbeitung von S- und CN-Verbindungen auf NaOH in der Na_2CO_3-Fabrikation durch Oxydation mit $NaNO_3$ in gusseisernen Pfannen (also aus CN-Verbindungen) scheidet sich auf der Oberfläche der Flüss. eine glänzende Lage von Graphit aus (P. Pauli, J. **1861**. 106; D. **161**. 129; M. Schaffner, J. **1870**. 1110; R. Wagner, J. **1870**. 1110; vergl. auch C. Rammelsberg, B. **6**. I. 188).

Der Gehalt des Graphits der Sodalauge an Fe_2O_3 deutet darauf hin, dass nicht die NaCN-Verbindung durch Oxydation mittelst des O der Luft in NaOH, N und Graphit zerlegt wird, sondern dass die Graphitbildung ein sekundärer Prozess ist, indem zunächst NaCN und $Na_4Fe(CN)_6$ durch den O der Luft in CO, N, NaOH (neben Fe-Verbindung) zerlegt werden. Gleichzeitig wird FeS oxydirt. Das CO kann nun auf Fe_3O_4 in der Art wirken, dass Graphit abgeschieden und FeO in Fe_2O_3 übergeführt wird (J. Stingl, J. **1873**. 240; B. **1873**. 391; D. **208**. 225). Der Graphit in den Sodalaugen stammt nicht aus den Cyanverbindungen, sondern aus den eisernen Schmelzkesseln (W. Thalheim, J. **1880**. 1280; Chem. Ind. **1880**. 52).

Bildung in der Natur. Wie bei Bildung gewisser künstlicher Graphite soll sich Graphit aus Cyanverbindungen abgeschieden haben (R. Wagner, J. **1870**. 1268; D. **198**. 176). Gewisse natürliche Fe-haltige Graphite sind vielleicht durch Reaktion von CO auf Fe_2O_3 entstanden (L. Gruner, J. **1871**. 266; C. r. **73**. 28; Ch. C. **1871**. 524). Spuren organischer Struktur, sowie die Aehnlichkeit des Vorkommens bituminöser Kalke weisen auf organischen Ursprung (J. W. Dawson, J. **1870**. 1267).

Der Borrowdale-Graphit hat ähnliche Lagerstätten wie der Diamant der Kimberley-Distrikte und stellt daher gewissermassen Kontaktprodukte des feuerflüssigen Magmas mit bituminösen Schichten dar (J. Postlethwaite, Ch. C. **1890**. II. 717; Phil. Mag. [5] **30**. 280).

Die Struktur und das gangförmige Auftreten des Graphits auf Ceylon lassen vermuthen, dass der Graphit aus C-haltigen, der Erde entstiegenen Dämpfen reduziert wurde, und nicht aller Graphit der archäischen Formation von organischen Substanzen herrührt (J. Walther, Ch. C. **1890**. II. 20; J. d. d. geol. Ges. **41**. 359). Hiergegen ist einzuwenden, dass hier der Graphit in durchaus zersetztem Gestein auftritt und aus dem Nebengestein stammen könnte (Sauer, Ch. C. **1890**. II. 20).

Der Graphit tritt innerhalb der Gesteine archäischer Formation in Gestalt von Lagern, Linsen, Gängen und Nestern auf, dann aber substituirend für den Glimmer in gewissen Gesteinen, endlich als Kryställchen in Gesteinen, welche durch den Kontakt mit alten Eruptivgesteinen metamorphosirt wurden (R. Beelz und W. Luzi, Ch. C. **1891**. II. 526; B. **24**. 1824).

Künstliche Bildung und Darstellung. Bei Anwendung einer Batterie von 500 bis 600 Bunsen'schen Elementen wird jede Kohle im galvanischen Flammenbogen erweicht und schliesslich in Graphit verwandelt (Despretz, J. **1849**. 35; C. r. **29**. 709; Inst. **1849**. 401).

Diese Umwandlung vollzieht sich an Gaskohle schon bei Anwendung von 24 Elementen (Bettendorf, J. **1870**. 287; Arch. pharm. [2] **144**. 79). Bildet sich ferner durch Weissglühen von 2 Thln. Eisenfeile, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Kienruss im Tiegel (Döbereiner, Schw. **16**. 97). Wird CCl_4 über geschmolzenes Gusseisen geleitet, so entweicht Fe_2Cl_6, der ausgeschiedene C löst sich im Fe bis zur Sättigung desselben auf und scheidet sich dann als Graphit in hexagonalen Blättchen aus. Metalle, welche C nicht lösen, wie Zn, Al, Na, scheiden hierbei amorphen C ab (H. St. Claire-Deville, J. **1856**. 350; A. ch. [3] **49**. 72).

Durch Krystallisation aus flüss. Fe, Ni und anderen Metallen (Pt) erhält man Graphit (vergl. Bildung in Hüttenprodukten). Der im diamantförmigen B enthaltene C bleibt beim Behandeln mit Cl bei Rothglut amorph, bei Weissglut als Graphit zurück (Berthelot, C. r. **68**. 448). Pulverförmiger, graphitartiger C entsteht durch Reduktion von CO beim Ueberleiten desselben über ein Eisenerz bei 300 bis 400° (L. Gruner, J. **1871**. 266; C. r. **73**. 28; Ch. C. **1871**. 524). Bildung aus Diamant vergl. Diamant, chemisches Verhalten. Durch Zersetzung von CS_2 bei hoher T. (Graham-Otto **2**. II. 687).

Reinigung. Der natürliche sowie der künstlich dargestellte Graphit werden gereinigt durch Kochen mit HNO_3, wobei er jedoch noch Fe-haltig bleibt (Gay-Lussac, A. ch. **4.** 69) oder durch HFl behufs Entkieselung (Schafhäutl, J. pr. **19.** 159), durch mehrmaliges Schmelzen mit Na_2CO_3 und K_2CO_3, und Auskochen mit HCl und H_2O (Gottschalk, J. pr. **95.** 326).

Zur Reinigung kann Graphit durch Glühen mit dem drei- bis vierfachen Gewicht $NaKCO_3$ geschmolzen und mit H_2O, HCl und KOH ausgekocht werden, wodurch SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO entfernt werden (J. Löwe, J. **1855.** 296; J. pr. **66.** 186).

Um Graphit rein und fein zertheilt zu erhalten, wird er grob gepulvert mit einem Viertel seines Gewichts an $KClO_3$ gemengt, und in konz. H_2SO_4 (zweifaches Gewicht vom Graphit) im Wasserbad erh., bis keine Dämpfe von Cl_2O mehr entstehen. Nach dem Erkalten wird er in H_2O gebracht, mit H_2O gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Hält der Graphit SiO_2, so ist vorher etwas NaFl zuzusetzen (Brodie, J. **1855.** 297; A. **97.** 128; A. ch. [3] **45.** 351) Diese Reinigung ist nur bei blätterigen Varietäten brauchbar (N. Fedorow, J. **1869.** 1033; Z. **1869.** 17).

Auch durch Kochen mit Säuren und Schmelzen im Ag-Tiegel mit KOH kann Graphit gereinigt werden. Er enthält dann 99,96% C (Brodie, J. **1859.** 69; A. **114.** 6).

Zur Reinigung des natürlichen Graphits setzt man ihn in feingepulvertem Zustande je nach seiner Unreinheit mit 100 bis 200% eines Gemenges von gleichen Theilen Na_2CO_3 und S gemischt einer mässigen Rothglühhitze aus, bis die blaue S-Flamme verschwunden ist. Die Masse wird mit H_2O gekocht, dekantirt, gewaschen, der Rückstand mit verd. HCl behandelt und behufs rascheren Absitzens des Graphits mit NH_4Cl-Lsg. gewaschen. Zur Entfernung von SiO_2 kocht man mit NaOH, wäscht und glüht. Man erhält ihn so aschefrei (C. Winkler, J. **1866.** 111; J. pr. **98.** 343). Um völlig reinen Graphit zu erhalten, behandelt man die Graphitarten sehr fein vertheilt wiederholt mit schmelzendem Alkali, Königswasser und HFl (J. Stingl, J. **1873.** 240; B. **1873.** 391; D. **208.** 225). Um ihn völlig H-frei zu erhalten, erh. man vier bis fünf Stunden bei Rothglut im Cl-Strome (Regnault und Cloez, J. **1866.** 22; A. ch. [4] **7.** 450).

Physikalische Eigenschaften. Eisengrauer, metallisch glänzender Körper, der sich schlüpfrig anfühlt und stark abfärbt. Kryst. hexagonal, rhomboëdrisch (Kenngott, J. **1854.** 806; W. A. **13.** 469). Die Graphitkryst. aus Ersby und Storgard in Finnland sind jedoch monoklin (Nordensjöld, J. **1855.** 904; P. A. **96.** 100).

SG. des reinen Graphits ist geringer als das des Diamanten, das des Graphits von Ticonderoga in New York 2,229 (Kenngott, J. **1854.** 806; W. A. **13.** 469); das eines durch Schmelzen mit KOH im Ag-Tigel gereinigten Graphits von Ceylon 2,25 und 2,26 (Brodie, J. **1859.** 69; A. **114.** 6). SG. in vollkommen reinem Zustand 2,14 (Fuchs, Graham-Otto **2.** II. 687). Nach dem Reinigen durch Glühen mit $NaKCO_3$, Ausziehen der Masse mit H_2O, HCl und KOH SG. 1,802 bis 1,844 bei 20° (J. Löwe, J. **1855.** 296; J. pr. **66.** 186).

Gereinigte Graphite	SG.	Gereinigte Graphite	SG.
1. Ceylon 1 . . .	2,257	5. Arendale . . .	2,321
2. Borrowdale . .	2,286	6. Ticonderoga . .	2,17
3. Oberer Jenisei .	2,275	7. Ceylon 2 . . .	2,246
4. Upernivik . . .	2,298	8. Hohofengraphit .	2,30

(C. Rammelsberg, J. **1873**. 239; B. **6**. I. 188).

SG. verschiedener analysirter Graphite vergl. bei Zusammensetzung die ausführliche Tabelle von Maine.

Linearer Ausdehnungskoeffizient für $40^0 = 0{,}00000786$; der bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten (in Hundertmilliontel) = 1,01; die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis $100^0 = 0{,}000796$ (Fizeau, P. A. **138**. 26; C. r. **68**. 1125; J. **1869**. 85). (Dieser offenbar berechnete Werth findet sich in einer Zusammenstellung der Ausdehnungskoeffizienten einer Reihe von Körpern. Die experimentellen Daten für die Konstante $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ sind für den Graphit in der Literatur nicht aufzufinden. Für die anderen Substanzen wird angegeben, dass die lineare Ausdehnung α_t bei etwa 70^0, 74^0 und zwischen 10 und 20^0 ermittelt und aus zwei Werthen α und α_1, welche den 20 bis 30^0 von einander entfernten Tn. t und t_1 entsprechen, die Konstante $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = \frac{\alpha - \alpha_1}{t - t_1}$ berechnet wurde. Der Ausdehnungskoeffizient ist dann $\alpha t' = \alpha_t[1 + \alpha(t' - t)]$.)

Die spez. Wärme des Graphits ist grösser als die des Diamanten; die des natürlichen Graphits 0,2019, des Hohofengraphits 0,1970 (Regnault, A. **141**. 119; A. ch. [3] **1**. 202).

Nr.	Zusammensetzung				Spez. Wärme
	C	H	N u. Verlust	Asche	
1	86,8	0,50	—	12,6	0,1986
2	76,35	0,70	—	23,4	0,2019
3a	98,56	1.34	—	0,2	0,1911
3b	99,5	—	—	0,68	0,1977
4	89,51	0,60	—	10,4	0,2000
5a	96,97	0,76	1,87	0,4	0,1968
5b	99,1	0,39	—	0,79	0,2000

1, 2, 3a natürlicher Graphit von Kanada. 4 feinkörniger natürlicher Graphit von Sibirien. 5a künstlicher Graphit, von der Zersetzung schwerer Steinkohlentheere bei sehr hoher T. stammend. Sämmtliche Proben vorher zur Rothglut erh. 3a und 5a wurden hierauf bei Rothglut im Cl-Strom von H befreit, gewaschen etc. und mit 3b und 5b bezeichnet (Regnault, J. **1866**. 22; A. **141**. 118; A. ch. [4] **7**. 450).

Für Graphit von Ceylon ergibt sich zwischen 21 und 52^0 im Mittel aus drei Versuchsreihen 0,174, für Hohofengraphit 0,166 (H. Kopp, J. **1866**. 23; A. Suppl. III. 67); für Graphit von Ceylon im Mittel aus

fünf Versuchen 0,1955, für Hohofengraphit im Mittel aus drei Versuchen 0,1961 (A. Bettendorf und A. Wüllner, J. **1868.** 66; P. A. **133.** 293).

Der Graphit zeigt in thermischer Beziehung ein völlig analoges Verhalten wie Diamant. Die spez. Wärme wächst mit steigender T. Dieses Wachsthum erfolgt von —50° bis gegen 0° in beschleunigter, von 0° bis 250° in abnehmender Weise. Bei höherer T. erreicht daher die spez. Wärme des Graphits einen konstanten Grenzwerth, der mit demjenigen des Diamanten identisch ist.

t	Spez. Wärme = α	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$
—50,3	0,1138	
		0,000749
—10,7	0,1437	
		0,000777
+10,8	0,1604	
		0,000764
61,3	0,1990	
		0,000715
138,5	0,2542	
		0,000672
201,6	0,2966	
		0,000596
249,3	0,3250	

Für höhere Tn. (Mittelwerthe):

641,9	822,0	977,0°
0,4454	0,4539	0,4670

(H. F. Weber, J. **1874.** 63; P. A. **154.** 367).

19 bis 1040° 0,3 bis 1,0 (Dewar, B. **5.** 814).

Verbrennungswärme. Natürlicher Graphit 7796,6 cal. für 1 g; Graphit aus Hohöfen 7762,3 cal. für 1 g (Favre und Silbermann, A. **88.** 149).

Wärmeleitung. Leitet die Wärme besser als Diamant. Elektrisches Leitungsvermögen. Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität. Das Leitungsvermögen (das des Ag bei 0° = 100) beträgt bei 22°: reiner Ceylongraphit 0,0693, gereinigter deutscher Graphit 0,00395, eine Mischung von beiden 0,0436.

Die Proben waren nach Brodie (J. **1855.** 297) gereinigt und zu Stäben gepresst (A. Mathiessen, J. **1858.** 108; P. A. **103.** 428).

Mischungen von Graphit mit Schellack oder Paraffin verhalten sich wie Isolatoren (Shelford Birdwell, J. **1882.** 150; Phil. Mag. [5] **13.** 347; Ch. N. **45.** 135). Stellung in der Voltaischen Spannungsreihe W. Skey (J. **1871.** 122; Ch. N. **23.** 255). Von vier untersuchten Graphitstücken zeigte sich das Fe-haltigste diamagnetisch, die drei übrigen magnetisch, zwei Stäbchen erhielten permanenten Magnetismus (A. Holz, J. **1874.** 144; P. A. **151.** 69).

Chemische Zusammensetzung. Der Graphit, sowohl der natürliche als auch der künstliche, ist stets durch wechselnde Mengen anderer Bestandtheile verunreinigt. Graphit von Borrowdale enthielt 88,37% C, 1,23% H, 9,8% Asche, davon 5,1% SiO_2, 1,0% Al_2O_3, 3,6% Fe_2O_3 und MnO. Graphit von Bustletown in Pennsylvanien enthielt 94,4% C, 0,6% H_2O, 5,0% Asche, worin nur 1,4% Fe_2O_3 und MnO enthalten waren (Vanuxem, B. J. B. **6.** 217; Bl. universelle. August 1825. Min. 415). Die Analyse eines feinblätterigen Graphits

von Borrowdale ergab 15 % Asche, bestehend aus 36,5 SiO_2, 14,2 TiO_2, 26,7 Al_2O_3, 18,1 FeO, 1,3 MnO, 2,7 MgO (Karsten, B. J. B. 7. 205). Vergl. Geschichtliches.

Ermittelung des Aschengehaltes der Graphite verschiedener Herkunft Schöffel (J. 1866. 912; J. geol. Reichsanst. 16. 270).

Analysen verschiedener Graphite.

	SG.	flüchtige Substanz	C	Asche	Zusammensetzung der Asche				
					SiO_2	Al_2O_3	Fe	CaO MgO	Alkal. und Verlust
1 a	2,345	1,10	91,55	7,35	0,525	0,283	0,120	0,060	0,012
1 b	2,238	3,10	80,85	16,05	—	—	—	—	—
1 c	2,585	2,62	84,38	13,00	0,620	0,250	0,100	0,026	0,004
2 d	2,303	7,30	81,08	11,62	0,537	0,356	0,068	0,017	0,022
2 e	2,310	4,20	73,65	22,15	0,695	0,211	0,055	0,020	0,019
3 f	2,119	4,10	91,05	4,85	0,618	0,285	0,080	0,007	0,010
3 g	2,227	2,85	90,85	6,30	—	—	—	—	—
4	2,109	1,55	87,65	10,80	0,586	0,315	0,072	0,005	0,022
5 h	2,350	5,10	79,40	15,50	—	—	—	—	—
5 i	2,265	5,20	68,30	26,50	0,503	0,415	0,082	0,000	0,000
6 k	2,370	2,15	25,75	72,10	—	—	—	—	—
6 l	2,285	3,00	50,80	46,20	0,631	0,285	0,045	—	0,039
7 m	2,582	—	90,80	9,20	0,225	0,175	0,375	0,255	0,005
7 n	2,457	—	84,70	15,30	0,559	0,155	0,120	0,155	0,001
7 o	2,583	0,15	88,30	11,55	—	—	—	—	—
7 p	2,430	—	83,50	16,50	0,500	0,160	0,105	0,200	0,035
8	1,385	0,25	95,25	4,50	0,720	0,243	0,030	—	0,007
9	2,327	1,17	87,58	11,25	—	—	—	—	—
10	2,217	2,20	90,63	7,17	0,550	0,300	0,143	—	0,007
11	2,330	2,07	82,68	15,25	—	—	—	—	—
12	2,386	2,55	77,15	20,30	0,790	0,117	0,078	0,015	—
13	2,286	1,82	78,48	19,70	0,650	0,251	0,062	0,005	0,012
14	2,408	5,18	70,69	24,13	0,596	0,218	0,068	0,012	0,006
15 q	2,457	3,20	59,67	37,13	0,687	2,008	0,081	0,015	0,009
15 r	2,328	2,17	72,68	25,15	—	—	—	—	—
16	2,203	0,28	92,00	7,72	—	—	—	—	—
17	2,105	0,13	94,30	5,57	—	—	—	—	—
18 s	2,365	0,17	92,50	7,33	—	—	—	—	—
18 t	—	0,14	93,21	6,65	—	—	—	—	—
19	2,343	1,05	88,05	10,90	0,020	0,285	0,063	0,015	0,017
20	2,176	0,72	94,03	5,25	0,642	0,247	0,100	0,008	0,003

1 Graphit von Cumberland, a sehr schöne, b gewöhnliche Probe, c käuflich in Stücken; 2 d und e von Passau; 3 f und g von Mugrau (Böhmen); 4 von Fagerita (Schweden); 5 von Ceylon, h kryst., i käuflich; 6 k und l von Südaustralien Cie. Musninie (Spencero Gulf); 7 Graphit von den Hütten m von Creuzot, n von Givors, o von Vienne, p von Terrenoire; 8 Kohle von Gasretorten; 9 Graphit von Alstad (Mähren); 10 von Zaptau (Niederösterreich); 11 ein Graphit aus Prag; 12 von Ceara (Brasilien); 13 Canada Buckingham; 14 Madagaskar; 15 q und r von Pissie (Hautes Alpes); 16 von Brussin (Francheville, Rhône); 17 von Vaugnessay (Rhône); 18 s und t von St. Paul (Rhône); 19 von Swarrbock (Böhmen); 20 vom Ural, Mont Alibert (Ch. Maine, J. 1867. 971; C. r. 14. 1091; D. 185. 373).

Im Graphit von Karsok, Grönland, fand sich 93,7 bis 95,7 % C, 0,2 bis 0,7 % H, 3,6 bis 4,9 % Asche (Nordström, J. 1871. 1130).

Andere Analysen:

	C	H_2O	Asche		C	H_2O	Asche
1	49,65	1,80	48,55	4	87,16	—	12,66
2	89,72	0,68	9,60	5	82,21	—	17,92
3	85,00	—	14,89				

1 und 2 Graphit aus dem Gneiss des Böhmerwalds (J. Woldrich, J. **1871**. 1130); 3 bis 5 von Rottenmann im Ennsthal, Steiermark (J. Fingle, J. **1871**. 1130).

Graphit von Rottenmann, Steiermark, enthält:

86,0	27,4	26,5	Asche
14,0	72,6	73,5	C

Bei anderen Proben wurde auch die Zusammensetzung der Asche und der S-Gehalt bestimmt (C. v. Hauer und C. John, J. **1875**. 1193; J. geol. Reichsanst. **25**. 159).

Graphit aus Sibirien, Stepanovsky-Grube.

C	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O	CaO MgO	Flüchtige Stoffe	S
36,06	37,72	4,02	17,80	1,20	3,20	Spur
33,20	43,20	3,05	15,42	1,06	4,03	0,04

(S. Kern, J. **1875**. 1193; Ch. N. **32**. 229).

Analysen böhmischer Graphitsorten.

Abstammung	C	Asche	andere Bestandtheile und Verlust
I. Naturgraphit:			
Mokrá	33,308	65,985	0,707
Schüttenhofen	8,868	89,722	1,410
Schwarzbach, hart	51,629	47,255	1,116
„ weich	66,021	32,904	1,075
„ prima Naturwaare	87,597	11,315	1,088
II. Raffinirter Graphit:			
Mokrá 1	96,125	2,605	1,270
„ 2	84,388	15,192	0,420
„ 3	66,150	33,717	0,133
„ 4	60,927	38,493	0,580
„ 5	59,212	40,612	0,176
„ 6	59,089	40,473	0,438
„ 7	48,395	50,930	0,775
„ 8	52,453	47,547	
„ 9	50,963	49,037	
„ 10	49,058	50,942	
„ 11	48,771	51,229	
„ 12	47,801	52,199	
„ 13	46,250	53,750	
„ 14	38,676	61,324	
„ 15	36,209	63,791	
„ 16	34,206	65,794	
„ 17	32,031	67,969	
„ 18	25,853	74,147	
Schwarzbach 1	64,181	35,002	0,817
„ 2	56,547	42,941	0,512

(A. Bellohoubek, Ch. C. **1880**. 794; J. **1880**. 1401; Listi chem. **5**. 3).

Graphit aus Mugrau in Böhmen. 83,75 C, 14,85 Asche, 1,40 H_2O; 48,7 C, 45,1 Asche, 6,2 H_2O und 55,1 C, 40,5 Asche, 4,4 H_2O (J. **1885**. II. 2036; Berg- u. Hüttenm. Jahrb. **1886**. 1).

Graphit aus Mugrau und Schwarzbach.

	C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	FeS_2	MnO
a	65,75	15,30	8,86	2,28	—	1,89	—
b	61,65	14,64	8,38	2,30	—	6,96	—
c	57,35	21,07	8,57	6,19	0,01	0,79	Spur
d	49,90	26,92	9,65	4,94	Spur	0,65	Spur

	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2SO_4	H_3PO_4	H_2O
a	0,60	0,74	1,47	0,18	0,08	0,072	2,55
b	0,26	0,48	1,49	0,26	Spur	0,046	3,55
c	0,23	0,53	0,44	0,04	0,72	0,16	3,65
d	1,01	1,03	1,545	0,105	1,12	0,08	2,60

a und b aus Mugrau; c und d aus Schwarzbach (J. **1886**. II. 2064; Berg- u. Hüttenm. Jahrb. **1886**. 35).

Verschiedene Graphite.

	C	H_2O	Asche	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
1	66,4	0,7	32,9	nicht bestimmt			—	—
2	54,8	—	45,2	—	—	—	—	—
3	66,1	2,0	31,12	16,95	2,43	10,81	0,31	0,62
4	83,4	1,2	15,20	11,71	0,24	3,06	0,13	0,06
5	84,4	2,4	53,2	nicht bestimmt				

1 aus Rastbach (Niederösterreich); 2 St. Lorenzen (Steiermark); 3 St. Michael bei Leoben; 4 Leims bei Kammern; 5 Müglitz, Mähren (H. B. von Foullon, J. **1886**. II. 2221; Jahrb. geol. Reichsanst. **36**. 341).

Graphit von Neu-Seeland enthielt: 34,99 C, 65,01 Asche und 51,45 C, 48,55 Asche (R. W. Emerson, Mc. Ivor, J. **1887**. 443; Ch. N. 55. 125).

Graphit von den Bagoutalbergen in Sibirien.

	C	SiO_2	Al_2O_3	CaO MgO	Fe_2O_3
1	38,16	39,22	14,20	2,23	4,72
2	38,09	39,37	13,91	3,01	4,10
3	40,31	38,00	13,21	2,07	5,15
4	39,09	38,73	14,04	1,19	4,10

(Walther Hepworth-Colling, Ch. C. **1880**. 262; Ch. N. 57. 36).

Der Graphit enthält amorphen C. Zur Bestimmung des letzteren glüht man im Pt-Tiegel, wobei Graphit zurückbleibt (F. Stolba, J. **1870**. 978; D. **198**. 213).

Reinere Graphitarten zeigen öfters einen grösseren Glühverlust, als den Beimengungen entspricht.

	Glühverlust	Erdige Substanz
1 von Ticonderoga, New York . . .	3,85%	—
2 von Ceylon	2,56%	1,28%

Kohlensaurer Kalk war in diesen Proben nicht vorhanden (Rammelsberg, J. **1873**. 239; B. **6**. I. 187).

Molekulargewicht. Aus der Formel der Graphitsäure soll C als Graphit das MG. 33 besitzen (Brodie, J. **1859**. 68; A. **114**. 6). Ein eigenes AG. für Graphit anzunehmen, liegt keine Veranlassung vor (Marignac, J. **1860**. 68; N. arch. nat. **8**. 35).

Graphit soll aus Mol. des zweiwerthigen C bestehen (Kolbe, J. **1873**. 11; J. pr. [2] **7**. 19).

Chemisches Verhalten. Verändert sich beim Glühen unter Luftabschluss nicht. Im luftleeren Raum unter dem Einfluss von 500 bis 600 Bunsen'schen Elementen soll Graphit flüchtig sein (Despretz, J. **1849**. 36; C. r. **29**. 709; Inst. **1849**. 401). Er soll im Feuer des Porzellanofens (2500 bis 3000°) flüchtig sein, und das „Rauchigwerden" des Porzellangutes veranlassen (Elsner, J. **1866**. 35; J. pr. **99**. 257). Blätteriger Graphit ist schwerer, dichter leichter verbrennlich als Diamant (G. Rose, J. **1872**. 216; A. B. **1872**. 516; R. Blindow, J. **1876**. 165; B. **1876**. 19). Die Verbrennung des Graphits wird sehr befördert durch Beimischung von Ag, aus AgCl auf nassem Wege reduzirt (Fr. Stolba, Ch. C. **1888**. 301; List. chem. **12**. 63; Ch. C. **1889**. I. 297; List. chem. **13**. 119). Gewisse Graphite verbrennen auf schmelzendem Salpeter, andere werden gar nicht angegriffen (C. Rammelsberg, J. **1873**. 239; B. **6**. I. 188). Mit dem dreissigfachen Gewicht Quarzsand zu unfühlbarem Pulver zerrieben und mit konz. H_2SO_4 (1 Vol. H_2O, $5H_2SO_4$) und $K_2Cr_2O_7$ erh., wird er quantitativ in CO_2 übergeführt, und zwar leichter als Diamant (R. E. Rogers und W. M. Rogers, J. **1847/48**. 943; Sill. Am. [2] **5**. 352). Von CrO_3 und H_2SO_4 wird Graphit zu CO_2 und CO oxydirt (J. Widmer, Ch. C. **1890**. I. 977; F. **29**. 160). Von kochender konz. H_2SO_4 wird Graphit nicht angegriffen (Schafhäutl, J. **1859**. 208; J. pr. **21**. 155; **76**. 300) oder doch nur wenig (Marchand). Konz. HNO_3 wirkt weder bei gewöhnlicher T. noch beim Auftropfen auf glühenden Graphit (Schafhäutl, J. **1859**. 208; J. pr. **21**. 155; **76**. 300). Wird beim Kochen mit konz. H_2SO_4 konz. HNO_3 tropfenweise zugegeben, so zersetzt sich letztere und der Graphit verwandelt sich in eine eigenthümliche Substanz (J. Schafhäutl, J. **1859**. 208; J. pr. **21**. 155; **76**. 300; ebenso Marchand, J. pr. **35**. 320). Bei der Einwirkung von H_2SO_4 und $KClO_3$ auf Graphit entsteht eine chemische Verbindung von H_2SO_4 mit einer Oxydationsstufe des Graphits (Brodie, J. **1855**. 297; A. ch. [3] **45**. 351; A. **97**. 128). Vermischt man Graphit mit dem dreifachen Gewicht $KClO_3$, setzt rauchende HNO_3 zu, so dass das Ganze flüss. ist, erh. 3 bis 4 Tage

auf 60°, bis keine gelben Dämpfe mehr entweichen, giesst in H_2O, wäscht das Dekantirte mit H_2O, trocknet im Wasserbade und wiederholt dies vier- bis fünfmal, so erhält man Kryst. von Graphitsäure (Brodie, J. 1859. 69; A. 114. 6). Wird Graphit mit einer Mischung von 1 Thl. HNO_3 und 4 Thln. konz. H_2SO_4 erh., so nimmt er Purpurfarbe an, welche nach dem Auswaschen verschwindet, ist dann O-, H- und H_2SO_4-haltig und bläht sich beim Erhitzen in diesem Zustande stark auf, wobei er zu reinem Graphitpulver zerfällt (Brodie, A. 114. 6).

Die Schnelligkeit, mit welcher die Umänderung des Graphits in Graphitsäure stattfindet, ist abhängig von der Konzentration der verwandten HNO_3. Die vollständige Umwandlung ist nur bei konz. Säure möglich (Gottschalk, J. pr. 85. 321).

Die verschiedenen Graphitsorten gehen beim Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 in Graphitoxyde über, die je nach der Natur der angewandten Materialien variiren. Man kann hiernach drei verschiedene Sorten von Graphit unterscheiden: 1. natürlichen, 2. des Gusseisens, 3. elektrischen, die sich dadurch unterscheiden, dass jede ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd bildet (Berthelot, J. 1869. 240; J. 1870. 978; A. ch. [4] 19. 399). Bei der Behandlung von Graphit mit $KClO_3$ und rauchender HNO_3 bildet sich neben Graphitsäure Mellithsäure. Bei fortgesetzter Behandlung kann also Graphitsäure in Mellithsäure übergehen (Hübener, Ch. C. 1890. I. 822; W. Luzi, Ch. C. 1892. I. 290; Z. Naturw. 64. 224).

Wird von HJ nicht verändert (Berthelot, J. 1867. 351). Oberflächenwirkung W. Skey (J. 1877. 236; Ch. N. 36. 60).

Verwendung. Graphit dient hauptsächlich zur Herstellung von Bleistiften. Dieselben wurden früher direkt aus dem natürlichen Graphit mittelst Sägen geschnitten und in Holz gefasst, wozu sich indess nur der dichte Graphit von Borrowdale eignete (Cumberland-Stifte). Die jetzigen „künstlichen Bleistifte" werden aus gemahlenem Graphit unter Zusatz von Thon und Ausglühen der zu Stängeln geformten Masse hergestellt. Weitere Verwendung des Graphits beruht auf seiner Unschmelzbarkeit. Ein Gemisch von Graphit mit feuerfestem Thon dient zur Herstellung von Schmelztiegeln (Passauer Tiegeln) und anderen feuerfesten Thonwaaren.

Graphit dient auch zum Poliren oder „Graphitiren" des Schiesspulvers, um dessen zu rasche Verbrennung zu verhindern, als rostschützendes Mittel (Ofenschwärze, Pottloth), zur Verminderung der Reibung bei Maschinen. Er wird als sehr feines Pulver als solcher, oder mit Fett angerührt hierbei als Schmiermittel angewendet. Seine gute Leitfähigkeit für Elektricität benutzt man in der Galvanoplastik. Man überzieht nicht leitende Gegenstände (Gips-, Wachs- etc.-Abdrücke) mit Graphit, und kann diese so als Elektroden benutzen. Auch Kohlenstifte für die elektrischen Bogenlampen werden aus Graphit hergestellt. In Laboratorien zu Versuchszwecken dient er mit Luft oder O angeblasen als Heizmaterial in Oefen zur Erzeugung besonders hoher Tn.

Amorpher Kohlenstoff.

(Auch als γC bezeichnet.)

Geschichtliches. Lavoisier (Crell's Chem. Ann. 1788. **9.** 553) unterschied von den Kohlen den Kohlenstoff als denjenigen Bestandtheil, welcher mit O Kohlensäure bildet. Bis zu dem Nachweis, dass C und Diamant dieselbe Menge CO_2 liefern (Tennant, Allen und Pepys), wurde C meist für ein Oxyd des Diamant gehalten (John Dalton, New System of chemical Philosophy **2.** 236). Erst Dalton (l. c.) sprach dann die Ansicht aus, dass Diamant und Kohle dasselbe Element „in different states of aggregation" sei, womit er wohl dasselbe meint, was wir heute unter „allotroper Modifikation" verstehen. Gegenüber Berthollet, welcher meinte, dass Kohlenstoff H enthalte, spricht Dalton aus, dass H ebenso wenig ein wesentlicher Bestandtheil von C sei, wie die Luft ein Bestandtheil des Wassers. Aus der Bildung von CO und CO_2 leitete Dalton für C das AG. 5,4 ($H = 1$) ab.

Vorkommen. Elementarer amorpher C kommt in der Natur nur als Hauptbestandtheil der Zersetzungsprodukte von organisirter Materie (Kohle, s. d.) vor. In verhältnissmässig reinstem Zustande ist er in der Anthracitkohle, die geologisch das älteste Material ist, enthalten.

In dampfförmigem Zustand soll er sich auf der Sonne über der Chromosphäre in einer Gegend niedriger T. und geringeren Druckes befinden (Lockyer, J. **1878.** 185; Lond. R. Soc. Proc. **27.** 308; J. Trowbridge und C. C. Hutchins, J. **1887.** 343; Sill. Am. [3] **34.** 345).

Bildung. Unreinen amorphen C erhält man als Rückstand bei der trockenen Dest., d. h. beim Erhitzen unter Luftabschluss, von Pflanzen- und Thiersubstanzen, indem ein Theil als flüchtige C-haltige Verbindung entweicht, während ein anderer Theil unter Abscheidung von C zersetzt wird. Bei der Verbrennung von Körpern setzt sich C ab, wenn der Zutritt von O ungenügend ist, und schlägt sich als Rauch, Russ nieder. Auch durch Zersetzung flüchtiger Substanzen durch Ueberhitzung (Durchleiten durch glühende Gefässe) scheidet sich amorpher C ab (Gay-Lussac, A. ch. **4.** 67; Sefström). Auch solche Kohle enthält neben C noch H und O (Berthelot, C. r. 68). Durch Einwirkung H_2O entziehender Mittel (H_2SO_4) auf organische Substanzen werden diese, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von C zersetzt (verkohlt). C bildet sich ferner bei der Dissociation des CO nach: $2CO = CO_2 + C$ in der Glühhitze (H. St. Claire-Deville, J. **1864.** 128; C. r. **59.** 873). CO wird durch den Induktionsfunken in C und CO_2 zerlegt (H. St. Claire-Deville, J. **1865.** 59; C. r. **60.** 884); aus CS_2 beim Durchgang durch glühende Röhren (Sidot, C. r. **70.** 605); durch Reduktion von CO_2 und Karbonaten. P reduzirt in der Glühhitze K_2CO_3, Na_2CO_3, doch ist auch diese Kohle nicht reiner C (Dragendorf, J. **1861.** 111; Ch. C. **1861.** 865). Ein an der Luft entzündetes Mg-Band brennt in CO_2 weiter und scheidet hierbei C ab (Fr. Kessler, B. **2.** 369; Parkinson; Cretie). Diese Abscheidung ist

jedoch nur sehr geringfügig (Heumann; C. Winkler, B. 23. 2642). $CaCO_3$ scheidet mit Mg erh. C ab nach: $CaCO_3 + 2Mg = CaO + C + 2MgO$ (C. Winkler, B. 23. 2642). C scheidet sich ab bei Zersetzung von geschmolzenem KCN durch P. Leuchtgas über rothglühendes Fe_2O_3, ebenso über glühendes AgF, AgCl und $PbCl_2$ geleitet, scheidet ebenfalls C ab (Gore, J. 1884. 366; Ch. N. 50. 125).

Darstellung. Lampenruss wird im bedeckten Tiegel längere Zeit zur Rothglut erh. (Berzelius, Lehrb. 1. 273).

Besonders reinen C erhält man durch Verkohlen von Zucker im Porzellantiegel, bei Anwendung eines Pt-Tiegels wird er Pt-haltig (Berzelius l. c.).

Durch Ueberleiten von CCl_4 über auf einer Kalkschicht befindliches erh. Na erhält man vollständig H-freien C (S. Porcher, J. 1881. 198; Ch. N. 44. 203).

Eigenschaften. Die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des amorphen C beziehen sich auf Material sehr verschiedenen Ursprungs (Gaskohle, Steinkohle, Holzkohle etc.) und die Angaben können nicht eigentlich als auf C im elementaren Zustande bezogen werden.

Schwarze, undurchsichtige, amorphe Substanz. SG. 1,57 (Holzkohle) bis 1,88 (Gaskohle).

Linearer Ausdehnungskoeffizient:

	t	α	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$
Gaskohle	40°	0,00000540	1,10
Anthracit aus Pennsylvanien	40	0,00002078	8,15
Steinkohle von Charleroy	40	0,00002782	2,95

(Fizeau, P. A. 138. 26).

Spezifische Wärme. Aeltere Bestimmungen:

Gaskohle	16 bis 100°	0,2004	Regnault
Holzkohle	18 „ 98	0,2415	Regnault
Holzkohle	6 „ 15	0,1650	De la Rive und Marcet
Gaskohle	22 „ 52	0,185	Kopp
Gaskohle	24 „ 68	0,1960	Wüllner und Bettendorf, J. 1868. 67; P. A. 129. 113.

Dichte amorphe Kohle: 0 bis 99° 0,1906, 0 bis 225,8° 0,2340.

Poröse Holzkohle: 0 bis 23,5° 1,1653, 0 bis 99,2° 0,1935, 0 bis 223° 0,2385.

Die spez. Wärme dichter, amorpher Kohle, poröser Holzkohle und Graphit sind innerhalb der T. von 0 bis 250° identisch. Es gibt in thermischer Beziehung nur zwei Modifikationen des C, die durchsichtige (Diamant) und die undurchsichtige (Graphit, dichte amorphe Kohle, poröse amorphe Kohle) (Weber, P. A. 154. 553).

Die hohen Werthe, welche Regnault (A. ch. [3] 1. 202) für die spez. Wärme der porösen Kohle gefunden hat: C von 18 bis 99°

= 0,2418 für Holzkohle, C von 19 bis 99° = 0,2608 für Thierkohle lassen sich durch die Annahme einer bedeutenden Benetzungswärme erklären, welche durch Eintauchen der erh. porösen Kohle in das Wasser des Calorimeters erzeugt wurde (Weber l. c.).

Zwischen 0 und 140° betrug die mittlere spez. Wärme für Kohle 0,32 zwischen 0 und 2000° und höher 0,4 (Dewar, B. 5. 814).

„Die Verbrennungswärme des C ist eine der wichtigsten Konstanten der Thermochemie, die Grundlage aller technischen und physiologischen Energieberechnungen. Sie ist schon von Lavoisier und La Place gemessen worden, welche fanden, dass 1 Unze Kohle 6 Pfund und 2 Unzen Eis beim Verbrennen schmelzen konnte, in unseren Einheiten 735 K" (Ostwald, Lehrb. 2. I. 171).

Kohle zu CO_2 860 K (Dulong, C. r. 7. 871); Kohle zu CO_2 949 K (Despretz, P. A. 12. 519); Kohle zu CO_2 826 K (Grassi, J. Ph. 8. 170); Kohle zu CO_2 946 K (Andrews, J. 1848. 49 f.; P. A. 75. 27, 244; Phil. Mag. [3] 32. 321, 426; J. 1849. 28; Ch. G. 1849. 407; Inst. 1849. 382; A. 72. 210; A. 68. 188); Kohle zu CO_2 8086, 8081, 8080 cal. für 1 g. Hieraus folgt für C = 12, 969,8 K (Favre und Silbermann, A. 88. 149; A. ch. [3] 34. 403). Kohle zu CO_2 976,5 K (Berthelot und Petit, A. ch. [6] 18. 80, 1889; Ostwald, Lehrb. 2. I. 172).

Die Umwandlung der Holzkohle in Zuckerkohle würde 4,5 K, in Graphit 36,2 K, in Diamant 37,4 K entwickeln (Ostwald l. c.).

Verbrennungstemperatur. Unter Zugrundelegung der Bunsen'schen Versuche (J. 1867. 39; P. A. 131. 161) berechnet sich die Verbrennungs-T. für C an freier Luft zu 1678° (H. Valerius, J. 1874. 58; Acad. Belg., extrait des bull. [2] 38. Nr. 12).

Schmelzpunkt, Siedepunkt, Verflüchtigung. Schon Hare sagt in seiner Abhandlung „Ueber den galvanischen Deflagrator" 1823, dass im elektrischen Lichtbogen C eine weiche Beschaffenheit annimmt, welche sich dem Zustand der Schmelzung nähert. Silliman (Schw. J. 39. 87, 190) beobachtete bei Versuchen mit Holzkohle, dass C von dem —Pol zum +Pol übergeführt wird, und will Zeichen einer wirklichen Schmelzung bemerkt haben.

Harte Kohle, welche sich aber im Cl-Strome als unrein zeigte, soll im Lichtbogen von 100 Bunsen-Elementen zu Kügelchen schmelzen, die vor dem Löthrohr mit Soda eine klare Perle geben (Jacquelain, J. 1847/48. 333).

Im luftleeren Raum soll sich C unter dem Einfluss des Lichtbogens von 500 bis 600 Bunsen-Elementen verflüchtigen, so dass bei dieser T. die Kohle gebogen, zusammengeschweisst und geschmolzen werden kann (Despretz, J. 1849. 36; C. r. 29. 709; J. 1850. 252; C. r. 30. 367).

Ueber Färbung von Porzellangeschirr durch „verflüchtigten C" (Elsner, J. 1866. 35) siehe Graphit.

Nach den thermischen Verhältnissen der Kohle soll der Sied. des C nicht über 8000°, wahrscheinlich bei 7000° liegen (Dewar, B. 5. 815). Im elektrischen Kohlenbogen einer Glühlichtlampe im Vakuum zeigt sich keine Verflüchtigung, nur beim Zerspringen des Kohlenstäbchens zeigt sich ein Anflug am Glase (Schuller, J. 1883. 131; W. A. 18. 317).

C soll bei hohen Tn. in Fe, Porzellan etc. „diffundiren“ (Colson, Violle, Sidney Marsden, J. 1882. 87). Die Mitwirkung von Gasen ist hierbei nicht ausgeschlossen (R. L.).

Kapillaritätsäquivalent C in organischen Verbindungen = 2H (R. Schiff, J. 1884. 103; G. 14. 308).

Spectrum. Die hellen Linien im Spectum der mit wenig Luft gemengten Kohlenwasserstoffe sind dem C-Dampf zuzuschreiben (Swan, J. 1862. 33). In C-haltigen Verbindungen wird nach kurzem Hindurchschlagen des Funkens Kohle abgeschieden, die dann ein kontinuirliches Spectrum gibt (Daniell, J. 1863. 113; C. r. 17. 98). Die Spectren derjenigen Gase von qualitativ verschiedener chemischer Zusammensetzung sind sowohl unter sich als auch in Bezug auf das Spectrum der Kohlenwasserstoffe so wesentlich verschieden, dass sie nicht bloss dem glühenden C zuzuschreiben sind (A. Lielegg, J. 1868. 128; J. pr. 103. 507). Zu den Quellen des C-Spectrums gehören die Flammen von: C_2H_4, CN, CO, Naphtalin, CS_2, CCl_4, Amylalkohol, CH_4, Bessemer-, Spiegeleisen-, Koks-Flamme, der Induktionsfunken in CO oder CO_2, die direkte elektrische Entladung in einer wenig H und eine Spur Methyloxaläther enthaltenden Röhre. Derselbe C-haltige Körper kann je nach Umständen nicht nur verschiedene Varietäten desselben Spectrums, sondern auch verschiedene Spectren liefern. Man kann vier Arten von Spectren unterscheiden, von denen jedes wieder Varietäten zeigt (W. M. Watts, J. 1869. 176; Phil. Mag. [4] 38. 249). Wellenlänge dieser Spectren derselbe (J. 1870. 181; 1871. 167).

Bei ausserordentlich hohen Tn., wie die der Sonne, soll C in einfachere Bestandtheile dissociirt werden (Lockyer, J. 1880. 207; Proc. R. Soc. 30. 461). In dem C-Spectrum der Verbindungen von C mit H, N hat man ausser dem Linienspectrum vier Gruppen von Banden zu unterscheiden, von denen die erste und zweite dem CN, die dritte dem C_2H_2, die vierte dem CO zugehören. Aus diesem Grunde braucht man eine Dissociation des C auf der Sonne nicht anzunehmen (G. D. Living und J. Dewar, J. 1880. 207; Proc. R. Soc. 30. 490). Photographien des ultravioletten Theiles des Spectrums C. W. N. Hartley (J. 1882. 180; Soc. 41. 84). Ultraviolettes Gitterspectrum G. D. Living und J. Dewar (J. 1882. 179; Proc. R. Soc. 34. 122). Die Spectren des C und der Kohlenwasserstoffe sind identisch (Ch. Fievez, J. 1887. 347; Belg. acad. Bl. [3] 14. 100). Das Cyanspectrum ist ein vollständiges C-Spectrum, nur einige Banden im Roth und Gelb sind dem Cyan eigenthümlich (H. W. Vogel, Ch. C. 1888. 993).

Im Funken zwischen C-Elektroden erscheinen sehr verschiedene Spectren, je nachdem man in Luft, in H, trocken oder feucht prüft (Eder und Valenta, Ch. C. 1893. I. 765).

Elektrische Leitfähigkeit. Leitet die Elektrizität gut. Die Leitfähigkeit für Elektrizität nimmt mit steigender T. zu (Matthiesen; W. Siemens, J. 1880. 153; P. A. [2] 10. 560).

Atomgewicht. Dalton (New System of chemical Philosophy) fand 5,4.

Biot und Arago (vergl. B. J. 21. 63) bestimmten 1818 das SG. von O = 1,10359 und von CO_2 = 1,51961 und berechneten hieraus

unter der Voraussetzung, dass $CO_2 = C + 2O$ und dass der O beim Uebergang in CO_2 sein Vol. nicht ändere, C = 75,33 (O = 100).

Durch Bestimmung des SG. von CO_2 ergab sich 1819 C = 76,438 (O = 100) (Dulong und Berzelius, A. ch. **15.** 389). Diese Zahl hielt Dumas (C. r. **1830.** 464) in Folge der Analyse des Naphtalins für zu hoch und 75,9 oder höchstens 76,0 als wahrscheinlich. 1839 fand Berzelius (A. **30.** 241) durch Analyse des kohlensauren und oxalsauren Pb C = 76,458. 1840 versuchten Dumas und Stas (l'Inst. **1840.** 429; A. ch. [3] **1.** 5; A. **38.** 141) das AG. durch Verbrennung von Kohle, Diamant, natürlichem und künstlichem Graphit zu bestimmen und erhielten C = 75,005 (O = 100). Gegen diese Versuche wendet Berzelius ein, dass eine kleine Portion der zum Trocknen des O benutzten H_2SO_4 in das Gas abdunsten könne, wodurch das Gewicht des CO_2 erhöht wird (Berzelius, B. J. **21.** 67 ff.; vergl. ferner die Kritik dieser Versuche durch Liebig, A. **38.** 195).

AG. aus dem SG. des CO_2 bestimmt, muss zu hoch ausfallen, da CO_2 dem Mariotte'schen Gesetz nicht strenge folgt, doch liegt es hiernach zwischen 75,4 und 76,0 (Baron Wrede, B. J. **21.** 75).

Nach Wrede ist das SG. von CO_2 bei der T. t, dem Ausdehnungskoeffizienten a und dem Druck $p = 1{,}5201 \left(\frac{t + 0{,}0049\,p}{t + at}\right)$.

Das SG. von CO (welches keine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz zeigt) ist 0,96799. Das AG. des C ergibt sich dann durch Vergleich von:

CO_2 mit CO	=	75,22
CO_2 „ O	=	75,06
CO „ O	=	75,12
Mittel	=	75,13

(Wrede, B. J. **22.** 72).

Die vorstehenden Berechnungen sind mit dem Rudberg'schen Ausdehnungskoeffizienten der Luft gemacht; geschieht die Rechnung mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Luft von Magnus und Regnault, so wird das SG. von CO_2 = 1,52037 und die Vergleichung ergibt:

CO_2 mit CO	=	75,14
CO_2 „ O	=	75,11
CO „ O	=	75,12
Mittel	=	75,12

(Berzelius, B. J. **22.** 72).

Durch die Bestimmung des Ag-Gehaltes in Ag-Salzen von organischen Säuren, welche H_2O-frei erhalten werden können (essigsaures, weinsaures, traubensaures, apfelsaures Ag) erhält man als Mittelzahl C = 75,735 (O = 100). Durch Berechnung aus Analysen des weinsauren und traubensauren Pb von Berzelius ergibt sich C = 75,771 resp. C = 75,711 (Liebig und Redtenbecher, B. J. **22.** 73; A. **38.** 113).

Durch Verbrennung von Diamant und Graphit unter Benutzung von $CaCl_2$ (statt H_2SO_4) als Trockenmittel mit Rücksicht auf den Einwand von Berzelius ergibt sich als Mittel aus neun Versuchen

C = 75,0544. Bei Anwendung gereinigter C-Materialien erhält man ähnliche Zahlen (Erdmann und Marchand, B. J. **22.** 73; J. pr. **23.** 159). Nach der Analyse des Naphtalins berechnet sich C = 75,1 (Mitscherlich, B. J. **22.** 75; Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. **1.** 138).

Durch Bestimmung des O, welcher durch eine unbekannte Menge CO aus CuO entfernt wird, um ein bekanntes Gewicht CO_2 zu bilden, ergibt sich C zwischen 6,000 und 6,005 (Stas, J. **1849.** 223; Inst. **1849.** 125). Aus allen vertrauenswerthen Bestimmungen berechnet Clarke (J. **1881.** 7; Phil. Mag. [5] **12.** 101; Am. **3.** 263) C = 11,9736 (H = 1) und 12,0011 (O = 16). Durch Verbrennung eines Kapdiamanten (mit nur Spuren von Asche, 6,4406 g ergaben 23,6114 CO_2) erhält man aus sechs identischen Versuchen C = 11,07 (H = 1), C = 12,003 (O = 16) (Roscoë, J. **1882.** 15; C. r. **94.** 1180). Durch Verbrennung von reinen Diamanten (fast vollkommen aschefrei) in innen und aussen glasirten Porzellanröhren, unter allen erdenklichen Vorsichtsmassregeln zur Reinigung des O und Absorption von CO_2, ergibt sich C = 12,017 und 12,007 (O = 16) (C. Friedel, J. **1884.** 366; Bl. [2] **41.** 100). Durch Oxydation von sorgfältigst mit KOH, Königswasser, Cl und HNO_3-haltender HFl gereinigtem Ceylongraphit, Zuckerkohle, Kohle aus Filtrirpapier mittelst O ergab sich aus sechs Versuchen C = 12,0029 (O = 16) (J. D. van der Plaats, J. **1885.** 31; C. r. **100.** 52).

Unter Annahme O = 15,88 und SG. O = 1,10503 ergibt sich aus dem SG. von CO = 0,96702 das MG. von CO zu $2 . 15,88 \frac{0,96702}{1,10503}$ = 27,793, woraus C = 11,913 (A. le Duc, Ch. C. **1893.** I. 197; C. r. **115.** 1072).

Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883) berechnen AG. = 11,97 (H = 1).

Chemisches Verhalten gegen O. Zuckerkohle, mit vollkommen trockenem CaO vermischt, verbrennt bei Rothglut nicht, leicht bei Anwesenheit von Wasserdampf oder feuchter Luft, so dass C nur unter dem Einfluss von H_2O, und zwar unter Bildung von H_2 und CO verbrennen kann (Dubrunfaut, J. **1871.** 258; C. r. **73.** 1335; J. pr. **1871.** 598).

Metalloxyde werden durch C in der Hitze reduzirt. Die Reaktions-Tn. sind folgende:

CuO und Cu_2O	CuO gefällt	aus $Cu(NO_3)_2$ durch Glühen abgeschieden	durch Rösten von Cu	Cu_2O
Kohle aus Zucker . . .	390°	430°	440°	380°
Kohle aus CO durch Einwirkung auf die niederen Oxyde des Fe erhalten	350°	390°	430°	345°

Fe_2O_3	durch Calciniren von $FeSO_4$	durch Glühen von $Fe(OH)_3$	Fe_3O_4	$Fe_{16}O_{17}$
Kohle	430°	430°	450°	450°

MnO_2	Mn_7O_{13} amorph	$Mn_{15}O_{28}$	Mn_5O_7 amorph	Mn_3O_4 amorph	MnO amorph
Kohle . .	260°	390°	410°	430°	bei 600° noch keine Einwirkung

PbO und PbO_2	PbO	Mennige	PbO_2	
Kohle	190 bis 195	230°	140°	

CoO	CoO	$Co_{12}O_{19}$	NiO	Ni_9O_{11}
Kohle	450°	260°	450°	145°

(C. A. R. Wright und A. P. Lessing, J. 1878. 232; Soc. 33. 1).

In Metallen gelöster C reagirt auf wässerige Säuren unter theilweiser Bildung von Kohlenwasserstoffen. C verbindet sich unter dem Einfluss des elektrischen Lichtbogens mit H direkt zu C_2H_2.

SO_2 bildet mit glühendem C S und CO_2 (Gmelin; A. Eilsart, J. 1885. 456; Ch. N. 52. 183.

Lampenruss, Holzkohle verbinden sich bei gewöhnlicher T. unter Erglühen mit Fl (Moissan, Ch. C. 1890. I. 572; C. r. 110. 276; Berthelot, Ch. C. 1890. I. 573; C. r. 110. 279).

Modifikationen. Dalton (New System of chem. Phil. 2. 236) sah bereits den Unterschied des Diamant von Kohle als durch eine Art von Allotropie („different states of aggregation") bedingt an. Davy (Schw. J. 1811. 2. 42) unterschied drei Modifikationen des C: Diamant, Graphit, Kohle. Ebenso Berzelius, welcher sie als α-, β- und γ-C bezeichnete. So einfach die Zurückführung der verschiedenen C-Modifikationen auf Allotropie zunächst erscheint, so liegen andererseits Beobachtungen vor, welche theils für die Annahme von mehr, theils von weniger allotropischen Zuständen des C-Moleküls sprechen. Aus seinen Untersuchungen über die spez. Wärme des C zieht H. F. Weber den Schluss, dass nur zwischen zwei Modifikationen zu unterscheiden sei, des durchsichtigen C und des undurchsichtigen C. Auf Grund anderer Merkmale (SG., chemisches Verhalten) unterscheiden Andere dagegen eine grössere Anzahl von Modifikationen. Sorby nimmt eine Tetramorphie des C an und unterscheidet: 1. Diamant

(regulär, Grundform Octaëder, SG. 3,52), 2. Graphit (hexagonal, SG. 2,18), 3. Harte Koks (regulär, Grundform Würfel, SG. 1,89), 4. Anthracit (quadratisch, SG. 1,76). Die Krystallform von 3 und 4 soll oft kenntlich werden, wenn man die Substanz mit weicher Kreide fein pulvert, die Kreide mit Säure entfernt und den Rückstand unter ein starkes Mikroskop bringt. Holzkohle und Kienruss werden zur Anthracitmodifikation gerechnet (H. C. Sorby, J. **1851**. 307; Edinb. Phil. J. **50**. 149).

Nach Breithaupt soll eine besondere Modifikation des C (schwarz, metallisch glänzend, von krystallinischer Beschaffenheit und 1,9 SG.) als Seltenheit zu Singbhom in der Gegend von Calcutta vorkommen (Breithaupt, J. **1859**. 765; J. Min. **1859**. 816).

Berthelot begründete die Unterscheidung des Diamanten, des Graphits und der amorphen Kohle auf das verschiedene Verhalten bei der Oxydation in gelinder Wärme. Diamant wird durch ein Gemenge von $KClO_3$ und HNO_3 nicht merklich angegriffen. Die verschiedenen Sorten von wirklichem Graphit gehen dabei je nach der Natur des angewandten Materiales in variirende „Graphitoxyde" über. Amorpher C wird vollständig in in H_2O lösl. Humussäuren verwandelt, deren Eigenschaften ebenfalls nach den Kohlen variiren. Berthelot unterschied ferner drei verschiedene Graphitsorten: 1. natürlichen Graphit, 2. Graphit des Gusseisens, 3. elektrischen Graphit, die sich durch je ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd unterscheiden. In die Gruppe der „amorphen Kohle" rechnete er Koks, sogen. metallische Kohle (welche sich beim Durchleiten von Kohlenwasserstoff durch ein glühendes Rohr bildet), Gaskohle, Anthracit, Russ, Thierkohle, die durch den elektrischen Funken, oder durch Einwirkung von Cl auf CH_4 abgeschiedene Kohle, dann die aus CCl_4 beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr abgeschiedene und die aus CN-Gas durch den elektrischen Funken erhaltene Kohle. Als ein Gemenge von amorphem C mit Graphit ist zu betrachten die bei der Einwirkung von P auf Na_2CO_3 entstandene Kohle, die durch Erhitzen von C_2H_5J in einer rothglühenden Röhre abgeschiedene und die beim Erhitzen von CS_2 erhaltene. Ausserdem unterscheidet Berthelot noch Benzolkohle, die sich beim Erhitzen von C_6H_6, Naphtalin etc. mit zur Sättigung ungenügender Menge HJ bildet. Sie bildet bei der Oxydation eine den Graphitoxyden nahestehende, doch nicht identische Verbindung (Berthelot, J. **1869**. 240; C. r. **68**. 183, 259, 331, 392, 445; Bl. [2] **12**. 4; Inst. **1869**. 57; Z. **1869**. 217; D. **193**. 154; B. **1869**. 57, 77; J. **1870**. 978; A. ch. [4] **19**. 399; Ch. C. **1890**. I. 930; A. ch. [6] **20**. 20). Unter dem Namen Graphitoid beschrieb A. Sauer (J. **1884**. 1899) eine Modifikation von C, welche sich im sächsischen Erzgebirge vorfindet (vergl. auch A. von Inostranzeff, J. **1886**. 2222). Dieselbe Kohle findet sich auch im körnigen Kalk von Wunsiedel (F. v. Sandberger, Ch. C. **1888**. 1015; **1893**. [1] 852, 899).

Die aus verschiedenen Metallen (Fe, Ni, Co) ausgeschiedenen Graphitsorten zeigen verschiedene physikalische Eigenschaften (H. N. Warren, Ch. C. **1889**. [1] 180; Ch. N. **59**. 29).

Werthigkeit. Die Erkenntniss der W. des C bildet einen der wichtigsten Abschnitte in der Entwickelung der Chemie. Wenn auch

durch Frankland 1852 (A. 85. 368) die Idee der „Atomigkeit“ (chemischer Werth) der Elemente, zuerst ausdrücklicher und im Allgemeinen hervorgehoben worden war, so war doch gerade der Umstand, dass dies an den komplizirteren Verhältnissen der anorganischen Chemie versucht wurde, einer klaren Entwickelung dieses neuen wissenschaftlichen Begriffes zunächst hinderlich. Es war Kekulé, welcher dann 1858 zuerst klar aussprach, dass C vierwerthig ist: „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (Grubengas, Methylchlorid, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Kohlensäure, Phosgengas, Schwefelkohlenstoff, Blausäure u. s. w.), so fällt es auf, dass die Menge C, welche die Chemiker als geringst mögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines einatomigen, oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet; dass allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom C verbundenen Elemente gleich 4 ist. Dies führt zu der Ansicht, dass C vieratomig (oder vierbasisch) ist“ (Kekulé, „Ueber die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“, A. **106**. 129; vergl. auch A. **104**. 133). Aehnliche Ansichten äusserte auch zur selben Zeit Couper (C. r. **46**. 1157).

Die vier Valenzen des C sind unter sich gleich (Geuther, Untersuchungen über die Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs, A. **205**. 223; **218**. 12; **240**. 192, 225; Henry, J. **1886**. 34; Belg. acad. Bl. [3] **12**. 644; C. r. **104**. 1106).

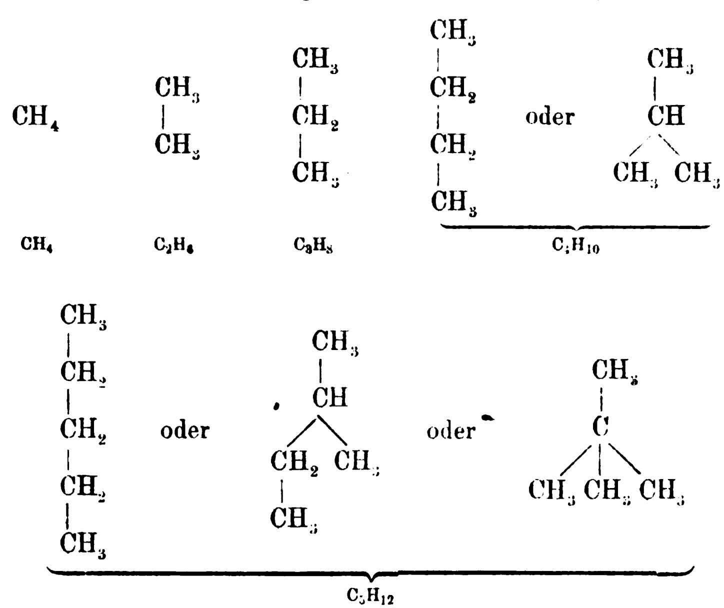
Die Annahme einer konstanten Vierwerthigkeit des C-Atomes ist nicht ganz unbestritten, obgleich sie (mit Annahme mehrfacher Bindungen der C-Atome unter einander) in weitaus den meisten bekannten (organischen) C-Verbindungen durchaus ihre Bestätigung findet. Eine besonders wichtige Ausnahme bildet die Verbindung CO, in welcher (mit Rücksicht auf seine D.) nur zwei Affinitäten von C ges. sind. In einzelnen Fällen ist auch eine höhere W. des C behauptet worden (vergl. u. a. auch Landolf, J. **1883**. 1298; C. r. **96**. 580; Luzi).

Die Entwickelung der Stereochemie hat ferner die Vorstellungen über die Gleichwerthigkeit der C-Affinitäten noch dahin ausgedehnt, dass dieselben als nach den Ecken eines Tetraëders gerichtet, angenommen werden (vergl. Einleitender Theil). Eine Hypothese über die Ursache der W. des C mit besonderer Berücksichtigung der stereochemischen und der elektrochemischen Verhältnisse ist endlich von V. Meyer und E. Riecke (B. **21**. 946) entwickelt worden.

Verbindungsformen des Kohlenstoffs. Vor allen Elementen ist das C-Atom besonders ausgezeichnet durch die Fähigkeit, seine Affinitäten theilweise gegen ein oder mehrere andere C-Atome abzusättigen, und sich durch direkte C-Bindung zu verketten. Diese Bindung kann eine ein-, zwei- oder dreifache sein. Die fast unbegrenzte Verkettungsfähigkeit des C ist die Ursache der Existenz der zahllosen C-Verbindungen, welche die organische Natur aufweist und die Synthese hervorbringt.

Homologe Reihen. Alle C-Verbindungen können auf Kohlenwasserstoffreihen bezogen werden, deren Glieder um die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 von einander differiren. Man unterscheidet:

1. Methanreihe, Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe. Die C-Atome sind nur durch einfache Bindungen verkettet. Diese Kohlenwasserstoffe leiten sich von CH_4 (Methan) ab. Das folgende Glied entsteht aus dem vorhergehenden immer dadurch, dass ein H-Atom durch die einwerthige Gruppe $-CH_3$ (Methyl) ersetzt wird.



Die allgemeine Formel der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe ist C_nH_{2n+2}. Die Verbindungen verschiedener Struktur bei gleicher Zusammensetzung sind „isomer“.

2. Aethylenreihe. Verbindungen mit einer doppelten Bindung. Durch Ersatz von 2H im Methan durch die (zweiwerthige) Gruppe CH_2 (Methylen) erhält man C_2H_4, aus welchem sich durch Einführung von CH_3 (statt H) die Aethylenreihe ableitet. Allgemeine Formeln C_nH_{n2}.

3. Acetylenreihe. Durch dreifache Bindung von C an C entsteht als einfachster Körper $HC \equiv CH$ Acetylen, und aus diesem durch Einführung von CH_3 die Acetylenreihe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}.

4. Anderen homologen Reihen, entstanden durch mehrfaches Vorhandensein von Doppel-(Dreifach-)Bindungen, lassen sich die allgemeinen Formeln zu Grunde legen C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}; oder in weiterer Verallgemeinerung $C_nH_{2n+2-2p-4q}$, wo p die Anzahl der Doppelbindungen, q die der dreifachen Bindungen bedeutet.

5. Ringförmige Bindungen. Aromatische Reihe. Weitere Kohlenwasserstoffe finden ihre Erklärung in einer ringförmigen Schliessung der C-Kette, durch gegenseitige Bindung der Endglieder, z. B. C_6H_6 Benzol, C_7H_8 Toluol etc.

Derivate der Kohlenwasserstoffe.

In den Kohlenwasserstoffen können dann weiter ein oder mehrere At. H ersetzt werden durch andere Elemente oder Atomgruppen:

1. Einwerthige. Cl, Br, J, Fl, —CN, $—NO_2$ (Nitrokörper), $—NH_2$ (Amide), SH (Merkaptane), $—SO_3H$ (Sulfonsäuren) etc.

2. Zweiwerthige. =O (Aldehyde, Ketone), =NH (Imide), =S (Sulfine) etc.

3. Dreiwerthige. ≡N (Nitrile), ≡P (Phosphine) etc.

Konstitution. Von der Natur und der Anzahl der eintretenden Elemente oder Atomgruppen (Substituenten), sowie von ihrer relativen Vertheilung innerhalb des Mol. (Stellung an verschiedenen C-Atomen oder gegenseitige Bindung etc. etc.), ist der chemische Charakter der neu entstehenden Verbindung wesentlich bedingt.

Die Art der Vertheilung dieser Bindungen innerhalb des Mol. heisst Struktur.

Typen. Von den C-Verbindungen stehen einige ihrem chemischen Charakter nach den anorganischen Typen nahe, so insbesondere die Amide, Imide und Nitrile. Sie können auch als Substitutionsprodukte des NH_3 aufgefasst werden, indem H durch ein-, zwei- oder dreiwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist; sie zeigen auch im chemischen Verhalten diese nahe Beziehung zum NH_3. Andere Verbindungen lassen den Zusammenhang mit organischen Typen durch ihr chemisches Verhalten weniger deutlich erkennen. Dies gilt z. B. schon von den Hydroxylverbindungen (Alkoholen). Schematisch lassen sich dieselben als H_2O auffassen, in welchem H durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest (Alkyl) vertreten ist, und in gewissem, indess beschränktem Masse spielen sie in Reaktionen auch die Rolle des H_2O. Die enorme Verbindungsfähigheit der C-Verbindungen unter einander führt zu äusserst mannigfaltigen und komplizirten Atomfigurationen, die mit den Typen der anorganischen Verbindungen nicht die entfernteste Analogie erkennen lassen (Organische Chemie).

Die den anorganischen Typen entsprechenden Verbindungen des C.

1. Alkyle. Die durch Wegnahme von H aus Kohlenwasserstoffen entstehenden Reste (Alkyle) übernehmen in Verbindungen eine Funktion, der des H und der Metalle sowie der anorganischen Radikale ($—NH_4$, $—PH_4$) durchaus vergleichbar.

Einwerthige Alkyle: CH_3 (Methyl), C_2H_5 (Aethyl), C_3H_7 (Propyl), C_6H_5 (Phenyl); zweiwerthige: CH_2 (Methylen), C_2H_4 (Aethylen), C_3H_6 (Propylen), C_5H_{10} (Amylen); dreiwerthige: CH (Methin), C_2H_2 (Acetylen).

2. Halogenverbindungen. Den Metallhalogeniden entsprechen die Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride der Alkyle: CH_3Cl (NaCl), CH_2Cl_2 ($BaCl_2$), $CHCl_3$ (BCl_3).

3. **Aether.** Den Metalloxyden entsprechen die Ae.: $(C_2H_5)_2O$ (K_2O), $(CH_2)_2O$ (Hg_2O).

4. **Sulfide.** Polysulfide: $(C_2H_5)_2S$ (Na_2S), $(C_2H_5)_2S_2$ (Na_2S_2), $(C_2H_5)S_3$ (Na_2S_3).

5. **Alkohole.** Den Metallhydroxyden (resp. HOH) entsprechen die Alkohole.

Einwerthige Alkohole: CH_3OH (Methylalkohol), C_2H_5OH (Aethylalkohol), C_3H_7OH (Propylalkohol), (KOH); zweiwerthige: $C_2H_4(OH)_2$ Glycol, $C_3H_6(OH)_2$ Propylenglycol, $[Ba(OH)_2]$; dreiwerthige: $C_3H_5(OH)_3$ Glycerin, $C_4H_7(OH)_3$ Butylglycerin, $[Fe(OH)_3]$.

6. **Aldehyde.** In ähnlicher Weise, wie bei gewissen Metallen bei stufenweiser Oxydation ein Uebergang vom elektropositiven Charakter der O-Verbindungen durch die Neutralität in den elektronegativen Zustand der Säure stattfindet (MnO, MnO_2, Mn_2O_7 oder Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3 etc.), verhalten sich die Produkte der Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

Ersetzt man z. B. im Aethan successive die drei H-Atome des einen Methyls durch OH, so erhält man die Reihe:

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|	|	|
CH_3	$C\begin{smallmatrix}H_2\\OH\end{smallmatrix}$	H C OH OH	$C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$	OH C OH OH	$C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$
C_2H_6	C_2H_6O	$C_2H_6O_3$ (C_2H_4O)		$C_2H_6O_3$ ($C_2H_4O_2$)	
Aethan	Aethylalkohol	Aethylaldehyd		Essigsäure	

Es findet hier durch Oxydation ein analoger Uebergang eines basischen Körpers durch einen mehr oder weniger indifferenten zu einem sauren Körper statt.

Diese (mittleren) Oxydationsstufen der Kohlenwasserstoffe, die sogen. Aldehyde (Ketone), sind daher mit den indifferenten Oxydationsstufen gewisser Metalle vergleichbar.

6. **Organische Säuren.** Die organischen Säuren, welche einerseits (siehe Aldehyde) als durch stufenweise Oxydation der Alk. und Aldehyde, in analoger Weise wie die Metallsäuren aus den niederen Oxyden, entstanden gedacht werden können, lassen sich andererseits auch als Derivate der CO_2 betrachten, in ähnlicher Weise, wie man die Thionsäuren als Derivate der H_2SO_4 auffassen muss.

Ortho- und Metasäuren. Die den anorganischen Orthosäuren entsprechenden organischen Typen, zum Beispiel:

$$P\begin{smallmatrix}O\\(OH)_3\end{smallmatrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\\|\\C(OH)_3\end{matrix}$$

sind nur in den Aethern $[CH_3.C(OC_2H_5)_3]$ bekannt, wie auch andererseits manche anorganische Säuren nur als Metasäuren bekannt sind (NO_2OH).

Basicität. Während bei zahlreichen anorganischen Säuren die Basicität bedingt sein kann von der Anzahl der durch Hydratisirung von anhydrischem O eingetretenen Hydroxyle

$$[PO.(OH)_3 \qquad PO_2OH - Sn(OH)_4 \qquad SnO.(OH)_2]$$

kommen bei C-Verbindungen nur mehrere Basicitäten nach einem

Schema zu Stande, das sich in der anorganischen Chemie bei den Thionsäuren wiederfindet. Man kann hiernach alle organischen Säuren betrachten als Derivate der CO_2 und erhält z. B. folgende Reihe; derselben entsprechen die beigefügten Säuren des S:

HO.COOH	HO.SO_2OH
Kohlensäure	Schwefelsäure

Ersetzung von HO durch H:

H.COOH	H.SO_2.OH
Ameisensäure	Schweflige Säure

Ersetzung von HO durch einen Kohlenwasserstoffrest (Schwefelwasserstoffrest):

H_3C.COOH	HS.SO_2OH	H_5C_2.COOH
Essigsäure	Thiosulfonsäure	Propionsäure

Ersetzung von HO durch den Kohlensäurerest —COOH (Carboxyl), bei den Thionsäuren SO_2.OH:

HOOC.COOH	HO.O_2S.SO_2OH
Oxalsäure	Dithionsäure

Die doppelte Basicität der organischen Säuren besteht sonach ausschliesslich darin, dass zwei C-Atome oxydirt sind. Weitere Basicitäten ergeben sich durch Ersetzung von H durch COOH in Säuren mit Kohlenwasserstoffresten.

Ersetzung von H durch COOH in CH_3.COOH:

HOOC.CH_2.COOH	HO.O_2S.S.SO_2OH
Malonsäure	Trithionsäure

oder:

HOOC.CH_2.CH_2.COOH	HO.O_2S.S.S.SO_2OH
Bernsteinsäure	Tetrathionsäure

7. **Ester.** In analoger Weise wie sich Metallhydroxyde mit Säuren unter Austritt von H_2O zu neutralen Salzen vereinigen, bilden Alkohole mit Säuren (anorganischen oder organischen) unter Austritt von H_2O neutrale Verbindungen, Ester:

$$KOH + NO_2.OH = H_2O + NO_2OK$$
$$C_2H_5OH + CH_3.COOH = H_2O + CH_3.COOC_2H_5$$
$$KOH + CH_3.COOH = H_2O + CH_3.COOK$$
$$C_2H_5OH + NO_2OH = H_2O + NO_2.OC_2H_5$$

8. **Säureanhydride** entstehen aus den Säuren durch Austritt von H_2O

$$2CH_3.COOH - H_2O = \frac{CH_3.CO}{CH_3.CO}{>}O.$$

Das Wiederaufleben der elektrochemischen Theorien in moderner Gestalt gibt diesen und ähnlichen Analogien einen thatsächlichen Hintergrund, der in ihnen, im Hinblick auf die auch in den C-Verbindungen (organischen Verbindungen) anzunehmenden elektrochemischen Gegensätze mehr als bloss formale Aehnlichkeiten erkennen lässt.

Kohle.

Kohle ist der bei gewissen Zersetzungen organischer Verbindungen (Thier- und Pflanzenstoffe) verbleibende Rückstand, welcher amorphen C mehr oder weniger als Hauptbestandtheil enthält. Man unterscheidet natürliche Kohlen: Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, welche sich als Ueberreste uralter Vegetation auf der Erde weit verbreitet finden, und künstliche Kohlen, welche sich bei der trockenen Dest. natürlicher Kohlen bilden: Koks, Gaskohle, oder bei der gleichen Umwandlung von Thier- und Pflanzenstoffen, sowie anderer organischer Stoffe entstehen: Holzkohle, Thierkohle, Glanzkohle, Russ.

Natürliche Kohle.

Die Hauptmenge des in der Natur vorkommenden freien C, die Kohle, entstammt der vorweltlichen Flora und Fauna. Die „Verkohlung“ von Pflanzen- und Thierstoffen geht bei mangelndem Zutritt von Luft und H_2O im Boden durch eine ähnliche Zersetzung vor sich, wie bei der trockenen Dest., indem die organischen Verbindungen mehr oder weniger vollständig zerfallen, die flüchtigen Zersetzungsprodukte entweichen und ein C-reicherer Rest zurückbleibt.

Diese fossilen Brennstoffe finden sich in den verschiedenen geologischen Formationen als Kohlen (Anthracit, Steinkohlen, Braunkohlen) oder Torf und zeigen in Struktur und chemischer Zusammensetzung um so mehr ihren Ursprung, je jünger sie sind.

Anthracit. Als Anthracit bezeichnet man die nur in den älteren Formationen auftretenden, C-reichsten, glas- bis halbmetallisch glänzenden, spröden, graulich- bis röthlich-schwarzen, muschelig brechenden, in der Hitze nicht schmelzenden und nicht sich aufblähenden, mit schwacher Flamme und geringem Rauch verbrennenden Kohlen, wobei indess eine scharfe Grenze zwischen Anthracit, anthracitischer Kohle und Steinkohle nicht zu ziehen ist. Anthracit zeigt auch unter dem Mikroskop keine Spur mehr des pflanzlichen Ursprungs.

Vorkommen. Vogtland, Schlesien, Westfalen, Aachen, Osnabrück, Wales, Schottland, Portugal, Wallis, Russland (Grouchesski, Don, Ratjeinikoffsky), Frankreich, Savoyen, Pennsylvanien, Massachusetts, Rhode Island, China.

Zusammensetzung. Die Anthracite enthalten mehr C, weniger H und O als Steinkohlen, geben beim Erhitzen sehr wenig flüchtige Bestandtheile, hinterlassen aber einen grösseren Rückstand als Koks. Aschengehalt und Zusammensetzung der Asche wechseln sehr. Ueber die in Anthraciten und Steinkohlen vorkommenden Mineralien vergl. J. Roth (Allg. und Chem. Geologie II).

Analysen von Anthracit.

	C	H	O	N	S	Asche	H_2O	SG.	Koks
1	90,39	3,28	2,97	0,83	0,91	1,61	(2,00)	1,3925	92,1
2	91,44	3,36	2,58	0,21	0,79	1,52	(2,44)	1,375	92,9
3	91,23	2,91	1,26	0,59	2,96	1,05	—	—	—
4	88,16	2,15	1,34		—	8,35	—	1,43	—
5	95,08	1,33	1,96		—	1,63	(4,08)	—	91,0
6	84,25	3,69	3,50		—	8,56	(2,21)	1,46	—
7	89,21	2,43	3,69		—	4,67	—	1,462	—
8	92,59	2,63	1,61	0,92	—	2,25	—	—	—

1 Wales, H_2O bei 110° best. (Vaux, J. **1847/48**. 1114). 2 Wales, Jones und Co., H_2O bei 110° best. (Wrightson, J. **1847/48**. 1118). 3 Schottland, Caltonhice bei Edinburgh (Völcker, J. Min. **1852**. 70). 4 Wallis (Biendron, Ed. R. Arch. sc. phys. et nat. **1880** [3] III. 112). 5 Russland, Grouchesski, Don (Scheurer-Kestner und Meunieur, J. **1873**. 1088). 6 Russland Ratjeinikoffsky, H_2O-Gehalt des lufttrocknen Anthracits = 2,21% (Wreden in Delesse et de Lapparent, Revue de géol. 1873. **10**. 27). 7 Pennsylvania, Pittville (Regnault-Zirkel, Petrogr. 1866. **1**. 356). 8 Pennsylvania (J. Percy, Dana Mineralogy **1868**. 757).

Asche von Anthracit.

	1	2	3	4
SiO_2	53,60	43,68	50,00	29,69
Al_2O_3	36,69	39,34	38,90	18,63
Fe_2O_3	5,59	8,22	8,00	23,00
Mn_2O_3	0,18	—	—	—
MgO	1,08	3,00	0,90	4,82
CaO	2,86	5,76	2,10	23,86
NaOH	—	—	—	—
KOH	—	—	—	—

1 Pennsylvania, Grafschaft Lucerne, lichtbraune Asche (Johnson, J. geol. Reichsanst. 1852. **3c**. 17). 2 Ebendaher, Asche weiss (Johnson l. c.). 3 Pennsylvania, Pottsville, Asche ziegelroth (Johnson l. c.). 4 Frankreich, Dép. de la Loire, Viremoulin östl. von Régny, Distrikt von Lay (Vicaire, Bull. géol. 1873 [3] **1**. 456).

Steinkohlen. 1. Kohlen aus Formationen, welche älter sind als das Tertiär, hauptsächlich Kohle der „Steinkohlenformation", auch der noch älteren Formationen, sowie des Rothliegenden.

2. Kohle der Sekundärformationen unterscheidet man durch Beisatz der Formation, der sie angehören.

Die Flöze bestehen aus unregelmässig wechselnden Lagen von matter und stärker glänzenden Kohlen, Mattkohle und Glanzkohle.

Unter beiden Abtheilungen finden sich Kohlen, die beim Verbrennen oder Verkohlen 1. einen aufgeblähten, porösen oder 2. einen zusammengesinterten oder 3. einen pulverigen, sandigen Koks zurück-

lassen, wonach die Technik unterscheidet Back-, Sinter- und Sandkohlen (zu welch letzteren auch die Anthracitkohlen gehören). In England theilt man die Kohlen ein in Back-, Splint-, Kirschen-, Cannelkohle und Anthracit. Nicht eigentliche Steinkohle, sondern ein bituminöser Schiefer ist die Boghead- oder Tornbanehillkohle, die beim Erhitzen 70 % ihrer Bestandtheile als Gase verliert.

Steinkohlen der Kohlenformation.

Vorkommen. Sachsen, Schlesien, Westfalen, Saargebiet, Böhmen, Lancashire, Newcastle, Schottland, Frankreich, Ohio.

Zusammensetzung sehr wechselnd: 75 bis 93 % C, 5,8 bis 4 % H, 20 bis 30 % O, 0,2 bis 2 % N, 1 % und mehr S als FeS_2 und in organischen Verbindungen, und 4 % H_2O in der lufttrocknen Kohle. Die Asche unterscheidet sich von derjenigen jetziger Hölzer durch Ueberwiegen der Sulfate über die Karbonate, sowie durch Reichthum an Thonerdesilikat, FeS_2, Phosphaten etc. Die näheren organischen Bestandtheile der Steinkohle sind unbekannt, selten lässt sich mit Ae. etwas Harz ausziehen, sonst nichts, immer sind Gase eingeschlossen, CH_4, N, CO_2, C_2H_4 u. a.

Analysen von Steinkohlen.

	C	H	O	N	S	Asche	H_2O	SG.	Koks
1	81.41	5,22	5,74	0,34	2,95	4,95	—	1,192	—
2	66,70	3,48	15,05	0,23	0,80	14,51	—	1,340	—
3	77,32	4,04	17,45	0,27	0,92	—	—	—	—
4	84,69	3,97	5,33		—	6,01	—	1,327	—
5	79,51	4,87	12,96		—	2,66	(4,15)	—	—
6	78,05	5,05	12,92		—	3,98	(2,25)	—	—
7	72,58	4,18	9,17	0,61	—	13,46	(1,7)	—	—
8	83,86	4,84	10,60	0,70	—	—	—	—	—
9	80,22	4,90	10,65		—	4,23	—	—	69,81
10	81,195	5,704	11,123	—	—	1,978	—	1,209	69,10
11	80,50	3,55	11,59		0.37	3.83	(0,16)	—	—
12	80,07	5,53	8,08	2,12	1,50	2,70	(0,906)	1,276	60,36
13	83,47	6,08	8,17	1,42	0,60	0,20	—	1,28	—
14	80,52	5,79	10,01	1,62	1,03	1,03	(11,36)	1,255	—
15	87,18	4,35	6,99		—	1,06	(0,42)	—	—
16	70,46	5,69	18,77	1,82	0,91	2,35	(8,50)	1,298	—
17	70,58	5,18	22,75	0,20	1,29	45,72	—	(1,314)	—

1 Sachsen, Zwickau (W. Stein, Zirkel, Petrographie **1866**. I. 363). 2 Sachsen, Pottschappel (W. Stein l. c.). 3 Pottschappeler Kohle, aschenfrei ber. 4 Niederschlesien, Waldenburg, Grube Carl Georg Victor (E. Richter, J. **1868**. 172). 5 Oberschlesien, Königsgrube, Gerhardflöz. H_2O bei 110° best. (W. Baer, J. **1850**. 688). 6 Westfalen, Louise-Tiefbau. H_2O bei 110° best. (W. Baer l. c.). 7 Saarbrücken, Duttweiler (Scheurer-Kestner und Meunier, J. **1868**. 970). 8 = 7, aschenfrei ber. 9 Westfalen, Zeche Nordstern, Flöz 8, Oberparken, Streifkohle (Muck, Steinkohlenchemie 1881. Tab. III). 10 Westfalen, Pechsteinkohle, Zeche Dorstfeld (Muck l. c. 129). 11 Böhmen, Sedlowitzer Revier von Klein-

Schwadowitz. Durchschnittsgehalt (H. von Foullon, Verh. geol. Reichsanst. **1882**. 225). 12 Lancashire, Wigon, Cannelkohle. H_2O bei 110° = 0,906% (Vaux, J. **1847/48**. 1114). 13 Newcastler Becken, Hausbrandkohle von Hanswell (Soubeyran, A. Min. **1882** [8] I. 429). 14 Schottland, Lanark. Ellkohle auf H_2O-freie Subst. ber. SG. der H_2O-haltigen Kohle 1,255. H_2O bei 100° entfernt (W. Wallace, Ch. N. 1880. **41**. 201). 15 Frankreich, Creuzot, Chaptalschacht, Fettkohle (Scheurer-Kestner und Meunier, J. **1869**. 1124). 16 Ohio, Jacob Sells, untere Schicht (Wormly in Delesse et de Lapparant, Revue de géol. 1873. **10**. 25). 17 Sachsen, Ebersdorf, Culmkohle, harte, bituminöse Schieferkohle, aschenfrei ber. SG. der aschenhaltigen angegeben Siegert und Lehmann (Sect. Chemnitz **1877**. 29).

Asche der Steinkohlen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2 . . .	15,48	45,13	60,23	1,70	55,40	53,15	61,93	39,64	24,18	57,85	44,60
Al_2O_3 . . .	5,28	22,47	31,63	2,12	18,95	10,88	27,76	39,20	20,82	35,30	41,10
Fe_2O_3 . . .	74,02	25,83	6,36	60,79	16,06	14,24	3,03	11,84	26,00	2,09	7,40
MgO . . .	0,26	0,52	0,35	5,03	1,87	1,01	1,08	2,57	9,74	0,68	1,28
CaO . . .	2,26	2,80	1,08	19,22	3,21	8,92	1,29	1,81	9,38	1,20	3,61
NaOH . . .	—	0,28	—	0,08	—	—	Spur	nicht	best.	1,08	1,82
KOH . . .	0,53	0,60	0,11	0,35	2,05	1,04	2,20	nicht	best.		
H_2SO_4 . . .	2,17	2,37	0,24	10,71	1,73	8,21	1,70	Spur	8,37	0,24	0,58
H_3PO_4 . . .	nicht bestimmt				0,36	—	—	3,01	0,21	0,13	0,29
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,41	0,03

1 Oberndorf bei Zwickau, Glanzkohle. 2 Zwickau, Schicht kompakter Glanzkohle. 3 Zwickau, Schicht lockerer Russkohle. 4 Inde-Revier, Flöz, Grosskohle (1 bis 4, Kremers, P. A. 1851. **84**. 70). 5 Königsgrube, Oberschlesien, Sattelflöz (Grundmann in Geinitz, Fleck und Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands u. s. w. **1865**. II. 223). 6 Newcastle, Buddle's Hartley-Grube (Taylor, J. **1850**. 815). 7 Ib. über 6 liegende, viel FeS_2 und 1,24% S enthaltende Grobkohle mit SG. 1,269. Von der Asche sind 30,15% in Säure lösl., der Rest besteht wesentlich aus SiO_2 und Al_2O_3 (Taylor l. c.). 8 und 9 Dowlais, Südwales (Percy, Metallurgie; Muck, Steinkohlenchemie **1881**. 70). 10 Ohio, New Straitsville, Chlor-Spur (Wormley, Delesse et de Lapparent, Revue de géol. 1876. **12**. 25). 11 Ohio, Jakob Sells, Untere Schicht (Wormley l. c. 1873. **10**. 25). Vergl. Analyse. Kohle 16.

Steinkohlen der Sekundärformation,

Trias, Jura, Kreide, von Brongniard Stipite genannt, weil er in ihnen Bruchstücke von Cycadeen vorwaltend fand (de Lapparent, Géol. **1883**. 885), an Bedeutung stark zurücktretend.

Vorkommen. Keuper (besonders Lettenkohle). Vogesen: Ballbronn, Bergbieten, Valmünster u. s. w. — Schwarzwald: Sulz am Neckar und Gaildorf. — Haute-Saône: Gouhenans (Grand 'Eury, A. Min. **1882**. [8] I. 186). Dieser Stipit besteht ganz aus Resten von Equisetites.

Räth. Oberfranken: Bei Theta und Fantasie bei Baireuth; Wefensleben bis Helmstädt; Schonen: Höganäs: China um Peking; Peru. Prov. Libertad (J. **1881**. 1408).

Lias. Oesterreich: Gresten, Pechgraben, Lunz, Lilienfeld u. s. w.; Banat: Steierdorf-Anina, Doman-Resicza, Berszastzka-Fünfkirchen (bei Vassas die Kugelkohle von vorzüglicher Qualität); Siebenbürgen: Neustadt-Torrburg; Bornholm; Virginien: Richmond.

Jura. Wesergebirge, Preussisch-Oldendorf; Haute-Savoie: Daubon; Yorkshire: Scarborough; Schottland: Prora; Portugal: Cap Montego und Distrikt von Leiria; China: nördliches Tsili (J. Min. 1883. I. 206), bei Ta-fung-tu; Neusüdwales.

Wealden. Teutoburger Wald, Wesergebirge, Deister, Osterwald.

Kreideformation. Spanien, Provinz Teruel; Montalban.

Turon. Tirol, Brandenburgerthal; Oesterreich: Neue Welt bei Wiener-Neustadt, Piesting, Grünbach u. s. w.; Militärgrenze bei Ruszberg; Ungarn: Ajka, Veszprimer Komitat; Barod, Komitat Bihar.

Senon. Altenburg bei Quedlinburg; Schlesien: Wenig-Rackwitz, Ullersdorf bei Naumburg am Queis, Wehrau u. s. w.; Provence: Fuveau Gardanne.

Zusammensetzung. Die Kohlen der Sekundärformationen stehen denen der Steinkohlenformationen in allen Beziehungen sehr nahe. Die Zusammensetzung sowohl des organischen Theils wie der Asche variirt ähnlich wie bei den Kohlen der Steinkohlenformationen.

Analysen von Kohlen der Sekundärformation.

	C	H	O	N	S	Asche	H_2O	SG.	Koks
1	71,0	7,7	21,3	vorhanden		(0,9 bis 2,9)	—	1,202 bis 1,257	—
2	81,98	5,81	11,53	0,68	—	(0,554)	—	—	—
3	78,08	3,91	7,32			10,69	(1,10)	1,356	—
4	83,43	4,81	9,36			2,40	(2,68)	1,282	70,96
5	68,08	4,72	9,20			18,00	—	—	—
6	66,43	4,63	10,34			8,60	—	—	—
7	86,65	4,31	7,69		—	1,91	—	—	—
8	69,66	4,29	17,42		1,71	6,92	(6,6)	1,320	60,9

1 Gagat aus Lias von Holzmaden, Württemberg (Brunner, J. 1879. 1240). 2 Gagat aus Spanien (Boussingault, A. ch. 1883. [5] 29. 382). 3 Liaskohle, Backkohle von Fünfkirchen, Grube J. Rosmann (Nendtvich, J. 1847/48. 1113 Nr. 30). 4 Liaskohle, Sinterkohle von Gerlistje, Banat (Nendtvich ib. Nr. 37). 5 Wealdenkohle, Osterwald (Sauerwein in Geinitz, Fleck, Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands 1865. II. 284). 6 Wealdenkohle, Barsinghausen, Königszeche (Sauerwein l. c.). 7 Wealdenkohle, Bentheim, Flammenkohle (Fleck l. c.). 8 Gosauformation, Grünbach und von Wiener Neustadt, Pechkohle (Schrötter, J. 1849. 708).

Braunkohle heissen die im Tertiär vorkommenden, aus mehr oder weniger veränderten Pflanzenresten bestehenden fossilen Brennstoffe. Man unterscheidet Glanzkohle, härteste und festere Russkohle, Moorkohle, erdige Braunkohle (Formkohle), gemeine Braunkohle, Pechkohle, Schieferkohle, Blattkohle (aus dünnen, oft noch biegsamen Platten und Pflanzenblättern bestehend, welche sich leicht ablösen lassen) und Lignit (bituminöses Holz), noch deutlich die Struktur des Holzes zeigend.

Vorkommen. Aelteste Braunkohle bei Paris, Monte Bolca am Gardasee, Häring in Tirol. Becken von Norddeutschland und Polen, ostwärts bis Dnjepr und Don, Niemen und Düna; sächsisch-thüringisches Becken; böhmisches Becken; Niederhessen, Oberpfalz, Mähren, Oberschlesien, Ungarn, Molasse von Oberösterreich bis Südfrankreich, Italien, Dalmatien, Auvergne, Aix, Oran, England, Irland, Mull, Island, Nordamerika, Japan (L. von Buch, Ueber die Lagerung der Braunkohlen in Europa [Karsten und von Dechen Archiv 1853. **25**. 143 bis 173 und Ges. Werke **4**. 977]; von Hauer und Fötterle, Geol. Uebersicht der Bergbaue der Oesterr. Monarchie [1855]; von Dechen, Nutzbare Mineralien im Deutschen Reiche [**1873**. 429 bis 512]; Zincken, Die Braunkohle und ihre Verwendung [Hannov. 1867, Ergänzungen Halle 1871 und 1878; Berg- und Hüttenm. Z. **1875**. 35, 36; **1879**. 30]; über Braunkohle in Persien siehe Tietze [J. geol. Reichsanst. 1879. **29**. 612]).

Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der Braunkohle, die Menge (bis 30 % und mehr), Farbe und Zusammensetzung der Asche wechselt in hohem Grade sogar in demselben Flöz. H_2O- und aschenfrei berechnet, enthalten die Braunkohlen zwischen 50 bis 75 % C, 4,7 bis 5,7 % H, 20 bis 36 % O. In der Asche, welche häufig unter dem Mikroskop noch die organische Struktur erkennen lässt, machen Alkalien, Phosphorsäure, MgO, Mn_2O_3, NaCl immer nur einen geringen Bruchtheil aus, während $CaSO_4$, $CaCO_3$, Ca-Silikat, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 (lösl.) neben Sand und Thon die Hauptbestandtheile bilden. Von den ursprünglichen Aschenbestandtheilen der Pflanzen sind nur höchst spärliche Reste vorhanden.

Analysen von Braunkohlen.

	C	H	O	N	Asche	S	H_2O	SG.	Ausbeute Koks
1	66,1	4,0	25,3		4,6	—	16,4	—	51,98
2	71,42	5,20	21,86		1,52	—	1,05	1,3531	49,10
3	70,47	5,59	18,93		4,99	—	—	1,27	—
4	63,54	5,16	25,75	2,40	3,15	—	—	1,29	—
5	57,12	4,65	36,04	0,20	2,00	—	10,297	1,12	—
6	59,92	5,02	27,89		7,77	—	—	1,210	—
7	61,13	5,09	31,95		1,83	—	31,70	1,218 frisch	—
8	57,13	4,16	27,05		11,06	—	33,40	1,197 frisch	—
9	59,65	4,86	26,41		9,08	—	—	—	—
10	60,00	4,56	25,43		10,01	—	38,60	—	—
11	74,72	4,67	17,87		2,74	—	—	—	—
12	66,89	4,64	16,66	1,33	7,38	3,12	7,00	1,35 bis 1,4	50
13	57,71	4,49	22,14		12,54	3,12	25,15	1,364	54,40
14	58,66	6,19	15,89	0,49	7,40	—	11,37	1,262	—
15	44,61	3,59	19,51	0,76	6,81	0,41	24,31	—	47,03
16	63,49	5,03	13,12	1,79	8,84	7,53	1,46	—	55,07
17	52,30	4,84	21,49	2,00	15,00	3,57	—	—	—
18	43,44	3,40	38,82	Spur	19,34	—	21,40	—	—
19	73,63	5,28	17,89		3,20	—	—	1,35	60
20	69,99	5,33	7,27		15,00	2,42	1,342	—	—
21	64,71	4,81	18,24	1,34	10,48	0,42	14,12	—	50,78
22	68,86	5,47	21,59	—	4,09	—	11,37	1,30	53,28

1 Disco-Insel 70° N.B., 52° 20′ W.L. Die dichte, spröde, muschelig brechende, in frischen Bruchstücken pechglänzende, nach Heer miocäne Braunkohle gibt bei 100° getr. 16,4% H_2O (Wartha, Jahrb. Min. **1867**. 736). 2 Faroer Suderoe (nach Forchhammer Pechkohle) (Beghin und Mène, J. **1875**. 1142). 3 Dax. Erdige Braunkohle. Hinterlässt 49,10% Sandkohle (Regnault, Dana, Mineralogy 757). 4 Miocäner Lignit von Sarzanello, Val di Magra (d'Achiardi, Miner. della Toscana **1872**. I. 30). 5 Meissner dunkelbrauner Lignit (Niederstadt, J. **1873**. 1085). 6 Meissner dichter schwarzbrauner Lignit bei 100° getr. (A. von Lasaulx, P. A. **1870**. 141, 146). 7 Riestedt, Georgengrube, fossiles Holz (F. Bischoff, J. **1850**. 689). 8 Riestedt, Georgengrube, Stückkohle (F. Bischoff l. c.). 9 Grube Goldfuchs bei Frankfurt a. O. (Heintz in Geinitz, Fleck, Hartig, Die Steinkohlen Deutschlands etc. **1865**. II. 284, 285). 10 Nauen bei Fürstenwalde (Heintz ib.). 11 Miesbach, Pechkohle (1,10% S, Schafhäutl) (Heinz ib. 285). 12 Waakirchen bei Tölz, Pechkohle. Der neben freiem S (3,12%) vorhandene Gehalt FeS ist hier der Asche zugerechnet (Wittstein, Jahrb. Min. **1864**. 53). 13 Gloggnitz, lignitisch sehr zerklüftend (Schrötter, J. **1849**. 709). 14 Donawitz bei Karlsbad, schmutzig gelbbraune Wachskohle, gibt an Ae. Melanchym (7C + 10H + O) ab. H_2O bei 150° best. (Morawski, Verh. geol. Reichsanst. **1872**. 163). 15 Wiesenau, Lavanthal, Kärnten. H_2O bei 100° best. (Ziurek, J. d. Naturf. Landesmus. in Kärnten **1882**. 215). 16 Carpanothal, Istrien. Eocäne Braunkohle (Hanke, A. Min. **1883**. III. 209). 17 Petschouning, S. von Cilli, Untersteiermark. Wohl oligocäne Braunkohle (T. von Zollikofer, J. geol. Reichsanst. 1859. **10**. 191). 18 Edelény bei Miskolcz, Ungarn. Lignitkohle von geringer Qualität, Holzstruktur deutlich, FeS reichlich. Auf Klüften wittert $CaSO_4$ aus. Bei 120° 21,4% H_2O (Sonnenschein, J. geol. Reichsanst. 1856. **7**. 698). 19 Monte Bamboli, Grosseto. Miocäne Glanzkohle (Bunsen, A. 1844. **49**. 266). 20 Japan, Jesso, Furushiki (H. S. Munroe, J. **1874**. 1188). 21 Nordinsel Neuseeland, S. von Auckland, Drury. Muschelig brechende Glanzkohle, die bei 120° 14,12% H_2O abgibt (Tookey, New-Zealand Government Gazette **14**. Juli 1859). 22 Djiddeh am Schwarzen Meer. Pechkohle (Muck, Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie **1881**. 129).

Asche der Braunkohle.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sand und Thon	15,20	44,02	—	—	—	—	—	19,61[2]	33,47[3]
Lösl. SiO_2	17,27	13,52	3,12	—	39,10	36,01	10,16	13,44	—
Al_2O_3	12,41	18,02	29,50	1,23	23,74	23,07	3,00	13,02	26,93
Fe_2O_3	15,21	5,01	32,78	20,67	14,36	5,05	51,08[1]	5,46	16,93
MnO	—	—	—	—	0,13	1,13	—	—	—
MgO	2,91	1,11	2,16	—	2,07	3,64	7,04	4,74	0,92
CaO	8,46	10,49	20,56	45,60	8,35	15,62	26,42	22,15	4,9
NaOH	—	0,35	1,72	1,86	1,23	0,38	1,50	—	0,71[4]
KOH	1,60	0,52	0,99	1,67	1,01	2,38		—	1,32
Cl	—	—	—	—	0,70	1,55	—	—	0,23
H_2SO_4	25,51	6,75	9,17	15,45	7,84	12,35	0,80	17,86	14,85
H_3PO_4	—	0,32	—	—	0,65	—	—	—	—
CO_2	0,75	—	—	13,52	—	—	—	4,19	0,74

[1]) FeS_2. [2]) In HCl unlösl.: 17,79% SiO_2 und 1,82% Al_2O_3. [3]) SiO_2. [4]) NaOH und Verlust.

1 Meissner lignitische Braunkohle (Niederstadt, J. **1873**. 1085). 2 Oberkauffungen, erdige Braunkohle (Niederstadt l. c.). 3 Artern, Braunkohle (Kremers, P. A. 1851. **84**. 70). 4 Gross-Priesen, Böhmen, Pechkohle (O. Köttig, J. pr. 1845. **34**. 365). 5 Hausruckgebirge (Netwald in Zinken, Braunkohle I. 819). 6 Edeleny bei Miskolcz, Ungarn (Sonnenschein, vergl. Kohle Nr. 18). 7 Waakirchen bei Tölz, Pechkohle (Wittstein, vergl. Kohle Nr. 12). 8 Donawitz bei Karlsbad (Morawski, vergl. Kohle Nr. 14). 9 Terni. Der Lignit liefert bei 120° 44,10% H_2O (Trottarelli, Boll. geol. d'Italia **1884**. 272).

Torf ist das Vermoderungsprodukt von Torfmoosen (Sphagnum-, Hypnum-, Carex- und Eriphorum-Arten, Calluna vulgaris), sowie einiger moorliebender Pflanzen, Cladonia rangiferina, mancher Koniferen etc. Meist finden sich in den unteren Schichten Wurzeln, Stammreste und Stämme von Waldbäumen, sei es, dass der Wald vom Torfmoor erstickt ward, sei es, dass durch Windfall die Stämme in das Bruch geworfen wurden.

Je nach dem Grade der Umwandlung der Pflanzen lässt sich jüngerer Torf (mit erhaltener Struktur der Stengel, Wurzeln u. s. w., leicht, locker, weich, leicht zerbrechlich, hell- bis schwarzbraun) von älterem Torf unterscheiden, in welchem das Fasergefüge dem Erdartigen gewichen ist. Nach dem Grade der Vermoderung unterscheidet man Fasertorf, Moortorf und Pechtorf, letzterer ohne erkennbare Struktur, erdig. Nach der Hauptmasse der den Torf bildenden Pflanzenreste hat man 1. Moostorf (Sphagnum-Arten), 2. Wiesentorf (Gräser, Riedgräser, Binsen u. s. w.), 3. Heidetorf (Calluna vulgaris und Erica tetralis), 4. Holztorf (Baumwurzeln und Stammreste); je nach der Gewinnung „Stechtorf“ (mit Spaten gestochen), „Maschinentorf“ (mit Schnecken, Baggermaschinen und Dampfpflug gewonnen). Pechtorf wird „aufbereitet“, zerkleinert und gepresst: „Presstorf“.

Die Torfbildung, vorwiegend der Jetztzeit angehörend, reicht bis in das Diluvium. Sie ist am verbreitetsten in der gemässigten und kalten Zone mit Mittel-T. von 6 bis 9°, kommt in der heissen Zone erst in grosser Meereshöhe und nur sehr spärlich vor.

Vorkommen. Hannover, Oldenburg, Hohes Venn, Bayern, Holland, Irland, Schottland, Dänemark, Island, Schweden, Russland, Polen, Kanada, Nordamerika, Frankreich, die Falklandsinseln, Kerguelensland u. s. w. (Ueber Verbreitung im Deutschen Reiche siehe von Dechen, Die nutzbaren Mineralien im Deutschen Reich **1873**. 512 bis 526. Ueber Vorkommen in Frankreich Belgrand, Bull. geol. 1869 [2] **26**. 879).

Zusammensetzung. Ausser Pflanzenfaser eine grosse Reihe zum Theil sehr komplizirter chemischer Verbindungen, wie z. B. Humus- und Ulminsäure, Erdharze, feste Kohlenwasserstoffe (zum Theil Paraffine), NH_3-Verbindungen. Lufttrocken 20 bis 30 % H_2O, 5 bis 10 %, oft auch über 20 % Asche. H_2O und Asche frei berechnet: 50 bis 64 C, 4,7 bis 6,9 H, 28 bis 36 O, 0,77 bis 4,05 N; ausserdem S, P, CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. Die Menge der Asche wechselt von 0,9 bis 33 % und mehr. Alkalien sind meist durch Lsg. ausgetreten (Vohl, J. **1859**. 740 und Websky, J. pr. 1864. **92**. 93).

Analysen von Torf.

	C	H	O	N	Asche	In nicht getrocknetem Zustand H_2O
1	55,93	5,78	36,35	1,04	0,89	13,48
2	48,87	5,11	30,65	3,25	12,11	16,37
3	53,59	6,33	26,30	1,54	12,24	18,12
4	47,90	5,80	42,80	?	3,50	8,00
5	57,50	6,90	31,81	1,75	2,04	8,30
6	62,15	6,29	27,20	1,66	2,70	8,00
7	50,52	5,98	41,42		2,71	—
8	54,46	4,82	32,37		8,36	31,34
9	50,36	4,20	34,27		11,17	18,40
10	51,38	6,49	35,43	1,68	5,02	11,50
11	51,47	5,96	31,51	1,17	9,67	12,10
12	46,79	5,66	44,74	0,49	2,32	22,50
13	44,11	6,14	33,39	0,78	15,37	10,30

1 Schluchsee, südöstl. von Freiburg i. Br. Bei 110° getr. (Nessler, J. Min. 1861; vergl. Aschenanalyse 1). 2 Dürrheim, Thiergarten. Bei 110° getr. (Nessler; Vogelsang, Geol. Beschreib. der Umg. von Triberg und Donaueschingen **1872**. 116; vergl. Aschenanalyse 2). 3 Tiefenau, südwestl. von Oos. Bei 110° getr. Leichter Moostorf, fast ausschliesslich aus Hypnum cuspidatum L., wenigen Samen und Blättern von Menyanthes trifoliata L. bestehend (Petersen und Schrader) (Sandberger, Geol. Beschr. der Geg. von Baden 1861. 3; vergl. Aschenanal. 3). 4 Pfalz, Reichswalder Torfmoor, westl. von Kaiserslautern, Niedermoor, locker, leicht, mit den meisten Pflanzenresten. 5 Desgl. Steinwender Stuck, mittlere Beschaffenheit. 6 Desgl. Rammstein, dicht, fest. 4, 5, 6 sämmtlich bei 100° getr. (Walz, J. **1851**. 732; vergl. Aschenanal. 4, 5, 6). 7 Luzern, Rudiswyl bei Ruswyl. Dunkelrothbraun, mehr kompakt, als faserig (Mühlberg, Jahrb. geol. Reichsanst. 1865. **15**. 289). 8 Linum, Havelniederung. Dicht, schwer, braun (Jäckel, J. **1852**. 819; vergl. Aschenanal. 8). 9 Flatow, Havelniederung. Bei 110° getr. (W. Baer, J. **1847/48**. 1113). 10 Hoer, Schonen. Dichter, unterer, im Schnitt glänzender, bei 100° getr. Torf, SG. 1,07 (O. Jacobsen, J. **1871**. 1089; vergl. Aschenanal. 10).

11 Fräkenmossen, Örebrolän. Tiefste Schicht eines sehr vermoderten Waldtorfes (Cronquist, Landtbruks-Akademien Handlingar 1878). 12 Römossen, Örebrolän. Oberste Lage des Moores ib. (Cronquist l. c.). 13 Oswego, New York. SG. 1,45 (Nelson-Gowenlock, J. **1875**. 1141).

Asche des Torfs.

	1	2	3	4	5	6	8	10	11	12	13
Rückstand in Säuren unlösl. . . .	23,27	8,89	19,39 [1]	39,20 [1]	49,03 [1]	32,40 [1]	4,08 [1]	33,50 [1]	38,82 [1]	2,72 [1]	1,78 [1]
SiO_2 in Alkali lösl. . . .	12,39	1,70	4,57	16,00	5,69	4,15	1,61	6,50	11,11	2,22	0,74
Al_2O_3 . . .	1,77	6,43	6,72	1,80	2,53	4,50	1,46	6,60	9,76	5,27	1,73
Fe_2O_3 . . .	37,50	24,19	22,18	14,00	20,25	37,50	13,23	17,34	11,40	18,01	71,29
MgO . . .	Spur	4,26	1,78	—	Spur	Spur	2,43	1,42	0,75	0,44	0,69
CaO . . .	8,69	26,85	23,38	17,26	10,19	9,78	39,34	20,75	17,29	48,16	5,81
NaOH . . .	1,63	0,87	1,73	3,03	0,78	2,45	0,27	0,58	0,22	0,16	0,50
KOH . . .	2,04	0,64	1,60	0,81	0,69	2,31	0,28	1,50	0,20	0,15	0,15
NaCl . . .	Spur	0,08	0,10	2,00	2,67	3,17	0,39 [2]	0,67 [2]	0,08 [2]	0,14 [2]	0,06 [2]
H_2SO_4 . . .	1,41	25,61	15,44	2,40	5,64	3,71	5,79	1,55	5,57	11,08	10,98
H_3PO_4 . . .	11,28	Spur	0,78	—	—	Spur	5,47	0,42	0,25	0,53	6,29
CO_2	1,90	1,35	2,42	3,50	2,53	2,50	24,47	8,43	2,51 [3]	11,62 [3]	—

[1]) Sand. [2]) Cl. [3]) Aus Verlust bestimmt.

1 bis 10 siehe Analysen von Torf. 11 Linum, lockerer, rothbrauner Torf, Asche hellgelb. 12 Linum, schwerer Torf, Asche dunkelbraun. 11 und 12 bei 100° getr. (Websky, J. pr. **1864**. 92, 96). 13 Kassel (Jäckel l. c.).

(Weiteres über die fossilen Brennstoffe siehe Justus Roth, Allgemeine und chemische Geologie **1887**. II. Von Spezialwerken seien angeführt: Muck, Steinkohlenchemie 1881; Senft, Die Marsch, Torf- und Limonitbildungen **1862**. 133; C. F. Zincken, Physiographie der Braunkohle **1867**. I; **1871**. II; **1878**. III. Reiches analytisches Material findet sich auch in den Berichten über die Arbeiten der Moor-Versuchsstation, herausgegeben von Fleischer, Landwirthsch. Jahrb. **12**. 1883; **15**. 1886; **20**. 1891.)

Der Fortgang der Vermoderung zeigt sich in der mittleren Zusammensetzung der fossilen Brennstoffe (H_2O- und aschefrei berechnet):

	Holz	Torf	Braunkohle	Steinkohle	Anthracit
C	50	60	70	82	94
H	6	6	5	5	3
O	43	32	24	12	3
N	1	2	1	1	Spur

Künstliche Kohle.

Bei der Zersetzung durch Hitze (trockene Dest., unvollständige Verbrennung) von Thier- und Pflanzenstoffen (Holz, Knochen, Blut etc.) sowie auch der natürlichen Kohlen wird die Hauptmenge des C als „Kohle" abgeschieden, welche mit den schwer oder unverbrennlichen organischen und mineralischen Bestandtheilen meist auch sehr vollständig die Struktur der zerstörten Gebilde beibehält und diesem Umstand je nach dem Ursprung besondere physikalische und chemische Eigenschaften verdankt.

Koks. Unter Koks versteht man den Destillationsrückstand der Steinkohlen. Durch die „Verkokung" der Steinkohle wird 1. der C-Gehalt der Kohlen vergrössert, so dass bei der Verbrennung eine höhere T. erzielt wird, und 2. die flüchtigen Bestandtheile entfernt (Kohlenwasserstoffe, S etc.).

50 hl oder 4061,5 kg Steinkohle von folgender Zusammensetzung: 58,44 C, 3,75 H, 5,99 O, 1,08 N, 1,92 S, 10,05 Asche, 18,77 H_2O lieferten 15,0 hl oder 719,5 kg Kokes von der Zusammensetzung: 72,88 C, 0,48 H, 2,31 O, 0,56 N, 2,56 S, 18,36 Asche, 2,85 H_2O (C. Winkler, W. J. **1884**. 1249).

Eigenschaften. Blasige, metallglänzende Kohle, deren solide Masse sehr hart ist und in der Hitze nicht teigig wird. Die Festigkeit hängt von der Blasengrösse ab. Leitet die Wärme gut, um so besser, je dichter sie ist. Lässt sich wegen des guten Leitungsvermögens schwierig entzünden. Brennt ohne starken Luftzug nicht, gibt jedoch bei der Verbrennung sehr hohe T. Leitet die Elektrizität und steht hierin dem Graphit nahe.

Koks reduzirt die in H_2SO_4 gelöste HNO_3 bei 10 bis 40°, bei wenig höherer T. schneller und vollständig zu N_2O_3, woraus sich das stete Vorkommen von HNO_2 in der Nitrose des Gay-Lussac-Thurmes erklärt, selbst wenn die eintretenden Gase viel N_2O_4 mitführen (Lunge, J. **1885**. 2058; D. **256**. 96; Ch. Soc. Ind. **4**. 31).

Uebersicht der Reduktion von Nitrose durch Koks (im Gay-Lussac-Thurm) s. Tabelle S. 296 oben.

Gaskohle (Retortenkohle). In den oberen Wölbungen der Retorten der Gasanstalten setzt sich eine dichte Kruste von C an, der ein Produkt der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei hoher T. ist. Die dicht an den Retorten ansitzende Schicht gibt an Stahl Funken, SG. 2,356, spez. Wärme 0,2036, also wie Graphit. Entferntere Schichten haben geringeres SG., bis 1,723 herab (Marchand und Meyer, Graham-Otto II. 2. 698). Gaskohle enthält nur sehr wenig Asche und ist überhaupt sehr reiner C.

Holzkohle. Die bei der trockenen Dest. des Holzes (in Meilern oder in Retorten) bleibende Kohle hängt bezüglich ihrer Beschaffenheit ab von der Natur des angewandten Holzes und von der bei der Dest. angewandten T. und der Art der Zersetzung.

Reduktion von Nitrose durch Koks (im Gay-Lussac-Thurm).

Material	T. °C.	Zeit Stunden	Ursprüngl. Gehalt in g N_2O_3 im Liter	Abnahme	
				in g N_2O_3 im Liter	in % des N_2O_3-Gehaltes
Nitrose vom SG. 1,8375.					
Gaskoks, Stücke . . .	15	24	18,93	0,330	1,71
" " . . .	40	2	18,92	0,539	2,86
" " . . .	70	2	19,30	0,742	3,84
Schmelzkoks, Stücke .	15	24	19,30	0,285	1,48
" " .	40	2	18,92	0,362	1,91
" " .	70	2	19,30	0,452	2,34
Gaskoks, Pulver . . .	15	24	19,30	0,790	4,09
" " . . .	40	2	18,92	0,858	4,54
" " . . .	70	2	16,22	0,903	5,57
" " . . .	100	2	16,22	4,611	28,43
Schmelzkoks, Pulver .	15	24	19,30	0,379	1,96
" " .	40	2	18,92	0,451	2,38
" " .	70	2	16,22	0,527	3,25
" " .	100	2	16,22	2,770	17,08
Nitrose vom SG. 1,725.					
Gaskoks, Pulver . . .	15	24	19,50	0,386	1,98
" " . . .	40	2	19,50	0,574	2,94
" " . . .	70	2	19,50	0,891	4,57
" " . . .	100	2	19,50	3,410	17,49

(G. Lunge, Z. anorg. Chem. **1890**. 195).

Verkohlung von Faulbaumholz bei verschiedenen Temperaturen.

(Das Holz bei 150° getrocknet und bei steigender T. verkohlt):

	T. der Verkohlung °C.	Gewicht des bei 150° getrockneten Holzes		Quantität der flüchtigen Substanz	Quantität der Menge Kohle aus 100 Thln. Holz
		Vor der Verkohlung	Nach der Verkohlung		
1	150°	114,50	114,50	0,00	100,00
2	160	110,00	107,80	2,00	98,00
3	170	104,70	99,0	5,45	94,55
4	180	105,20	93,20	11,41	88,59
5	190	105,50	86,50	18,01	81,99
6	200	107,00	82,50	27,90	77,10
7	210	107,60	78,70	26,86	73,14
8	220	104,00	70,20	32,50	67,50
9	230	98,50	54,50	44,63	55,37

	T. der Verkohlung °C.	Gewicht des bei 150° getrockneten Holzes		Quantität der flüchtigen Substanz	Quantität der Menge Kohle aus 100 Thln. Holz
		Vor der Verkohlung	Nach der Verkohlung		
10	240°	106,70	54,20	49,21	50,79
11	250	108,70	54,00	51,33	49,67
12	260	117,80	47,40	59,77	40,23
13	270	105,80	39,30	62,86	37,14
14	280	110,60	40,00	63,84	36,16
15	290	110,00	37,50	65,91	34,09
16	300	108,00	36,30	66,39	33,61
17	310	101,30	33,30	67,13	32,87
18	320	99,30	32,00	67,77	32,23
19	330	104,50	33,20	68,23	31,77
20	340	111,00	35,00	68,47	31,53
21	350	104,50	31,00	70,34	29,66
22	432	90,45	17,07	81,13	18,87
23	1023	44,0	7,50	81,25	18,75
24	1100	69,0	12,70	81,60	18,40
25	1250	39,0	7,00	82,06	17,94
26	1300	63,0	11,00	82,54	17,46
27	1500	82,6	14,30	82,69	17,31
28	S. des Pt	40,0	6,90	85,00	15,00

2 bis 11 waren nur unvollständig verkohlt. 14 Rothkohle, der eigentliche Anfang der Kohlen. 20 Sehr schwarze Kohle, ebenso die folgenden. 22 S. von Sb. 23 S. von Ag. 24 S. von Cu. 25 S. von Au. 26 S. von Stahl. 27 S. von Fe. 28 S. von Pt.

Die bei 280° dargestellte Kohle ist etwas zerreiblich, sehr roth und sehr entzündlich, unterhalb 280° dargestellte Kohle ist nicht zerreiblich, nicht gehörig gebrannt und nähert sich mehr dem Holz. Kohle bei über 280° erzeugt, hat eine dunklere Farbe und beginnt bei 350° schwarz zu werden. Bei Tn. zwischen 1000 und 1500° ist die Kohle sehr schwarz, fest, widersteht dem Reiben und ist wenig entzündlich. Bei der T. des S. des Pt lässt sich die Kohle nur schwierig zerbrechen, hat metallischen Klang, brennt in einer Kerzenflamme schwierig und glüht darin. Sie verbrennt nur langsam und brennt für sich allein nicht weiter (Violette, J. pr. **54**. 313).

Einfluss der Verkohlungsdauer.

	Langsame	Schnelle
T. der Verkohlung	432°	432°
Gewicht des bei 150° getrockneten Holzes		
a) vor der Verkohlung	90,45	69,72
b) nach der Verkohlung	17,07	6,25
Quantität der aus 100 Thln. Holz entwickelten flüchtigen Substanzen	81,13	91,04
Quantität der aus 100 Thln. Holz erhaltenen Kohle . .	18,87	8,96

(Violette, J. pr. **54**. 313).

Mittlere Zusammensetzung von Kohlen desselben Holzes bei zunehmender T. dargestellt.

	T. der Verkohlung	100 Thle. enthalten			
		C	H	O und N	Asche
1	150°	47,510	6,120	46,290	0,080
2	160	47,605	6,064	46,271	0,085
3	170	47,775	6,195	45,953	0,098
4	180	48,936	5,840	45,123	0,117
5	190	50,614	5,115	44,062	0,221
6	200	51,817	5,994	43,976	0,226
7	210	53,373	4,903	41,538	0,200
8	220	54,570	4,150	41,393	0,217
9	230	57,146	5,508	37,047	0,314
10	240	61,307	5,507	32,705	0,515
11	250	65,587	4,820	28,967	0,632
12	260	67,890	5,038	26,493	0,559
13	270	70,453	4,641	24,192	0,855
14	280	72,639	4,705	22,097	0,568
15	290	72,494	4,981	21,929	0,610
16	300	73,236	4,254	21,962	0,569
17	310	73,633	3,8295	21,812	0,744
18	320	73,573	4,8305	21,086	0,518
19	330	73,551	4,626	21,333	0,476
20	340	75,202	4,406	19,962	0,477
21	350	76,644	4,136	18,441	0,613
22	432	81,643	1,961	15,245	1,162
23	1023	81,974	2,297	14,148	1,597
24	1100	83,292	1,702	13,793	1,224
25	1250	88,138	1,415	9,259	1,199
26	1300	90,811	1,583	6,489	1,151
27	1500	94,566	0,7395	3,840	0,664
28	über 1500	96,517	0,6215	0,936	1,945

Bezüglich der Qualität der erhaltenen Kohlen vergl. die vorstehende Tabelle (Violette, J. pr. 54. 313).

Mittlere Zusammensetzung der Kohlen, welche in völlig verschlossenen Gefässen und bei steigenden Tn. dargestellt wurden.

	T. der Verkohlung	In 100 Thln. Kohle			
		C	H	O und N	Asche
1	160°	49,0175	5,3045	45,5325	0,154
2	180	56,5235	6,1880	37,0940	0,198
3	200	61,0420	5,2470	33,4270	0,294
4	220	66,4185	4,9830	28,0150	0,5885
5	240	67,1340	5,1675	25,9230	1,7705
6	260	67,6215	5,0995	25,2580	2,0315
7	280	64,6010	5,4245	26,7680	3,2005
8	300	67,5760	4,5655	27,3270	0,5835
9	320	65,6185	4,6700	18,5425	4,0720
10	340	77,0705	4,7065	14,0415	3,8375

Produkte der Zersetzung des Holzes durch Hitze oder Verkohlung.

T.	Zurückbleibende feste Stoffe oder Kohle			Verflüchtigte Stoffe	
	C	Gas	Asche	C	Gas
150°	47,51	52,41	0,08	—	—
160	46,66	51,26	0,08	0,85	1,15
170	45,18	49,28	0,09	2,33	3,12
180	43,36	45,12	0,11	4,15	7,26
190	41,50	40,31	0,18	6,01	12,00
200	39,95	36,97	0,18	7,56	15,34
210	39,03	36,96	0,15	8,48	18,38
220	36,83	30,51	0,16	10,68	21,82
230	31,64	23,56	0,17	15,87	28,76
240	31,14	18,39	0,26	16,37	32,84
250	32,58	16,78	0,31	14,93	35,40
260	27,31	12,69	0,23	20,20	39,57
270	26,17	10,65	0,32	21,34	41,52
280	26,27	9,68	0,21	21,24	42,60
290	24,71	9,17	0,21	22,80	43,11
300	24,62	8,80	0,19	22,89	43,50
310	24,20	8,43	0,24	23,31	43,82
320	23,71	8,35	0,17	23,80	43,97
330	23,37	8,25	0,15	24,14	44,09
340	23,71	7,68	0,14	23,80	44,67
350	22,73	6,75	0,18	24,78	45,56
432	15,40	3,25	0,22	32,11	49,02
1023	15,37	3,12	0,30	32,14	49,11
1100	15,32	2,86	0,22	32,19	49,41
1250	15,81	1,91	0,22	31,70	50,36
1300	15,86	1,40	0,20	31,65	50,89
1500	16,37	0,83	0,11	31,14	51,55
über 1500	14,48	0,23	0,29	33,03	51,97

Ausbeute an Kohlen in %.

T. der Verkohlung	Nach gewöhnlichem Verfahren verkohltes Holz	In vollkommen geschlossenen Gefässen verkohltes Holz
160°	98,00	97,4
180	88,59	93,0
200	77,10	87,7
220	67,50	86,4
240	50,79	83,0
260	40,23	82,50
280	36,16	83,8
320	31,77	78,7
340	29,66	79,1

Mittlere Zusammensetzung der Kohlen bei langsamer und schneller Verkohlung.

Art der Verkohlung	T. der Verkohlung	100 Thle. enthalten			
		C	H	O und N	Asche
Langsame Verkohlung . .	432°	82,106	2,190	14,849	0,955
Schnelle Verkohlung . . .	432°	79,589	2,169	15,736	2,506

Verkohlung von 1 g Faulbaumholz in vollkommen verschlossenen Gefässen und bei steigender T.

	T. der Verkohlung	Gewicht nach der Verkohlung			
		Kohle	Flüss.	Gas	
1	160°	0,974 0,980	0,016 0,010	0,010 0,010	Das Holz ist rothgelb und die Röhre etwas braun gefärbt.
2	180	0,930 0,932	0,020 0,018	0,050 0,050	Kohle braunroth, zerreiblich, färbte Papier; die Röhre bedeckt mit theerartigen Tröpfchen.
3	200	0,877 0,874	0,023 0,026	0,100 0,100	Die Kohle gab auf Papier einen Strich und hatte die gewöhnliche Textur der Kohle, Röhre durch Theer sehr gefärbt.
4	220	0,843 0,864	0,027 0,016	0,130 0,120	Schwarze Kohle von gewöhnlichem Ansehen, gab einen Strich auf Papier.
5	240	0,830 0,825	0,020 0,025	0,150 0,150	Wie vorher.
6	260	0,825 0,828	0,025 0,022	0,150 0,150	Schwarze Kohle, bedeckt mit Theer, färbte Papier sehr schwierig.
7	280	0,838 0,827	0,012 0,023	0,150 0,150	Schwarze, sehr harte Kohle, ritzte das Papier ohne abzufärben, hatte das Ansehen anfangenden Schmelzens.
8	300	0,786 0,783	0,034 0,037	0,180 0,180	Schwarze, geschmolzene, poröse Substanz, an der Röhre haftend noch eine Spur holzartiger Textur.
9	320	0,787 0,787	0,013 0,013	0,200 0,200	Schwarze, glänzende, vollkommen geschmolzene, zusammengezogene Substanz, von porösem Ansehen, sehr ähnlich dem Steinkohlenkoks.
10	340	0,791 0,785	0,009 0,015	0,200 0,200	Substanz der fetten, geschmolzenen Backkohle ähnlich, in der Röhre geflossen und stark anhaftend.

Analyse der in Kesseln bereiteten Kohlen.

	In 100 Thln. Kohle			
	C	H	N und O	Asche
1	81,028	3,2398	14,981	0,7802
2	73,961	3,0190	22,575	0,475
3	80,364	3,6140	15,1437	0,9425
4	74,894	3,6190	21,0242	0,475
5	79,928	3,1886	16,0259	0,8685
6	81,067	3,0022	15,0250	0,9125
7	76,010	2,9821	19.8646	1,641
8	83,034	3,421	12,096	1,446

Mittlere Zusammensetzung von Kohlen, welche durch Destillation des Holzes in gusseisernen Cylindern erhalten werden.

	Prozentgehalt der Kohlen an			
	C	H	N und O	Asche
1	71,1805	2,521	25,9855	0,3085
2	74,011	2,6465	22,3475	0,513
3	70,3765	2,655	26,4955	0,4815
4	72,090	4,341	22,7105	0,873
5	75,664	3,382	20,2225	0,7855

Holz, welches einem Strom erh. Wasserdampf in einer ebenfalls erh. Retorte ausgesetzt wird, verkohlt bei 450° ebenso stark und wird ebenso stark von flüchtigen Bestandtheilen befreit, als wenn es bei 1200° (Weissglühhitze) im Tiegel erh. wird.

Holzkohlen (Faulbaumholz) durch überhitzten Wasserdampf erhalten.

	100 Thle. enthalten			
	C	H	N und O	Asche
1	70,706	4,707	23,583	1,007
2	70,269	5,739	23,477	0,539
3	71,364	4,704	23,098	0,835
4	72,812	3,885	22,466	0,850
5	76,808	2.738	19,929	0,529
6	77,135	3,900	18,440	0,549
7	89,939	2,684	5,852	1,540
8	88,399	2,523	7,849	1,235

5 und 6 durch alleiniges möglichst starkes Erhitzen des Dampfes. 7 und 8 durch gleichzeitiges Erhitzen des Dampfes und der Retorte.

Verkohlung verschiedener Holzarten. Die verschiedenen bei derselben T. verkohlten Hölzer liefern nicht dieselbe Menge Kohle, dieselbe schwankt zwischen ca. 52 % (Ebenholz) bis 30 % (Rosskastanie). Gewisse Hölzer (Kork) geben ihre flüchtigen Theile nur schwierig und erst bei höherer T. ab.

Verschiedene Hölzer bei 150° getrocknet und bei 300° verkohlt (Violette, J. pr. **54.** 313).

	Holzart	Austrocknung				Verkohlung			Alter des Holzes
		Gewicht des Holzes		Verlust		Gew. des bei 150° getrockneten Holzes		Menge Kohle aus 100 Thln. Holz	
		Vor dem Trocknen	Nach dem Trocknen	Bezogen auf Gew. d. trockenen Holzes	%	Vor der Verkohlung	Nach der Verkohlung		Jahre
1	Mahagoni . . .	115,25	98,00	17,25	8,80	98,00	40,00	44,89	—
2	Agaricus (Salicis) .	62,36	49,20	13,16	21,32	49,20	20,00	40,60	3 b.5
3	Stechginster (Ajonc)	122,58	95,50	27,08	22,86	95,50	32,70	34,24	3 b.5
4	Elsbeerbaum (Alizier, droulier) .	148,11	68,40	79,71	51,91	68,40	27,60	40,35	8 b.10
5	Weissdorn . . .	167,40	111,50	45,90	27,88	115,50	38,70	34,70	8 b.10
6	Erle	98,58	84,00	14,58	14,90	84,00	28,90	34,40	8 b.10
7	Ailanthus . . .	112,07	78,60	33,47	29,91	78,60	29,30	37,27	5 b.6
8	Blasenbaum (Bagacenaudier) . .	65,76	54,50	11,26	17,12	54,50	19,00	34,85	5 b.6
9	Kokospalme . . .	91,30	77,50	13,80	15,12	77,50	29,40	37,93	—
10	Eisenholz	94,62	81,60	13,02	13,76	81,60	35,70	43,75	—
11	Bois de lettre . .	91,17	77,50	13,67	15,00	77,50	34,30	44,25	—
12	Birke	112,73	70,80	41,93	37,20	70,80	24,20	34,17	10 b.12
13	Schneeball . . .	117,93	95,20	22,73	19,27	95,20	30,50	32,03	6 b.8
14	Faulbaum . . .	125,13	108,00	17,13	13,60	108,00	36,30	33,61	2 b.3
15	Buchsbaum . . .	82,00	71,70	11,70	12,56	71,70	29,00	40,44	—
16	Bignonia	68,63	51,70	16,93	24,67	51,70	16,20	31,33	8 b.10
17	Kirschbaum . . .	188,63	121,00	67,63	35,85	121,00	43,00	35,53	15 b.20
18	Hainbuche . . .	125,21	104,50	20,71	16,54	104,50	36,00	34,44	15 b.20
19	Kastanie	61,48	40,20	21,28	34,61	40,20	14,50	36,06	10 b.15
20	Eiche	151,30	128,00	23,30	15,40	128,00	59,00	46,09	—
21	Hanfstengel . . .	56,38	51,50	4,88	14,23	51,50	20,20	39,22	—
22	Geisblatt	87,01	51,40	35,61	40,93	51,40	19,00	36,96	4 b.5
23	Clematis	88,65	43,00	45,65	51,50	43,00	16,70	38,83	4 b.5
24	Quittenbaum . .	104,54	70,00	34,54	34,04	70,00	23,30	33,28	8 b.10
25	Cornus sanguinea .	164,41	90,50	73,91	43,80	90,50	30,20	33,36	4 b.5
26	Haselstaude . .	106,78	75,60	31,18	29,20	75,60	24,80	32,79	4 b.5
27	Gekrempelte Baumwolle	30,70	27,80	2,90	9,44	27,80	7,40	37,41	—
28	Cytisus	66,80	47,20	19,60	29,33	47,20	17,00	36,01	15 b.20
29	Ebenholz	154,59	141,50	12,79	8,39	141,50	76,85	54,35	—
30	Hagebuttenstrauch	112,06	82,50	29,56	26,38	82,50	30,70	37,21	10
31	Berberis	93,09	66,50	26,59	28,57	66,50	22,80	34,28	10
32	Ahorn	122,68	94,80	27,88	22,72	94,80	32,00	33,75	6 b.7

	Holzart	Austrocknung				Verkohlung			Alter des Holzes
		Gewicht des Holzes		Verlust		Gew. des bei 150° getrockneten Holzes		Menge Kohle aus 100 Thln. Holz	
		Vor dem Trocknen	Nach dem Trocknen	Bezogen auf Gew. d. trockenen Holzes	%	Vor der Verkohlung	Nach der Verkohlung		Jahre
33	Esche	155,76	129,20	26,50	17,39	129,20	43,00	33,28	30 b.40
34	Spindelbaum	86,89	56,00	30,89	35,55	56,00	20,50	36,60	8 b.10
35	Guajac	309,54	278,50	31,04	10,03	278,50	116,60	41,86	—
36	Ginster	73,99	63,00	10,99	14,85	63,00	21,00	33,33	3 b.5
37	Wachholder	110,33	67,30	43,03	39,00	67,30	29,00	43,07	8 b.10
38	Johannisbeere	90,83	68,70	22,13	24,36	68,70	24,50	35,66	3 b.4
39	Stechpalme	181,35	113,00	68,35	37,69	113,00	36,40	32,21	8 b.10
40	Taxus	194,14	175,00	18,94	9,75	175,20	80,70	46,06	—
41	Binsen	14,67	13,00	1,67	11,39	13,00	5,00	38,46	—
42	Kork	26,52	25,00	1,52	5,75	25,00	15,70	62,80	—
43	Epheu	82,06	61,00	21,06	25,67	61,00	21,20	34,75	15 b.20
44	Blauer Flieder	94,42	60,60	33,82	35,82	60,60	19,30	31,84	8 b.10
45	Kastanie	116,16	62,20	53,96	46,45	62,20	19,20	36,86	20 b.30
46	Lärchenbaum	132,33	90,50	36,83	27,83	95,50	38,50	40,31	10 b.12
47	Traubenkirschbaum (Merisier à grappes)	118,15	96,00	22,15	18,75	96,00	31,40	32,70	4 b.5
48	Mispelbaum	44,04	38,50	5,54	16,16	38.50	13,70	35,57	8 b.10
49	Ulme	134,27	122,00	12,72	9,13	122,00	42.20	34,49	—
50	Weizenstroh	66,96	58,20	8,73	13,13	58,20	24,80	46,99	—
51	Palmenbaum	92,05	79,50	13,55	13,63	79,50	31,40	39,49	—
52	Pappel (Stamm)	47,11	25,70	21,41	45,45	25,70	8,00	31,12	15
53	„ (Wurzel)	34,94	22,00	14,94	37,00	22,00	9,00	40,90	15
54	„ (Blätter)	24,20	17,50	13,70	56,61	10,50	4,30	40,95	15
55	Meeresfichte (Pinus maritima)	89,48	47,00	42,84	47,47	47,00	19,50	41,48	10
56	Fichte (Pin sauvage)	62,20	37,30	31,90	46,10	37,30	15,20	40,75	10
57	Platane	126,33	108,00	17,33	13,82	108,00	37,50	34,69	10
58	Birnbaum	147,26	114,80	32,46	22,47	114,80	36,60	31,88	7 b.8
59	Apfelbaum	169,85	147,00	22,85	13,99	147,00	51,00	34,69	7 b.8
60	Pflaumenbaum	250,50	182,00	68,50	27,34	182,00	62,00	34,06	7 b.8
61	Robinia	100,96	67,90	33,06	32,31	67,90	22,70	33,42	10 b.12
62	Satiney	82,08	74,00	9,08	10,93	74,00	38,50	52,00	—
63	Weide	95,91	81,50	14,41	15,03	81,50	27,50	33,74	8 b.10
64	Vermoderte Weide	—	—	—	—	23,00	12,00	52,17	—
65	Hollunder	197,29	141,50	55,79	28,02	141,50	52,80	37,31	8 b.10
66	Sykomore	135,04	84,40	50,64	37,50	84,40	28,50	33,76	12 b.15
67	Thuja canadensis	72,16	50,70	21,46	29,11	50,70	20,00	39,44	12 b.15
68	Linde	127,94	70,00	57,94	45,31	70,00	22,30	31,85	—
69	Espe	105,10	91,50	13,60	12,94	91,50	32,00	34,97	—
70	Hartriegel	113,65	78,00	35,65	31,22	78,00	25,00	32,05	8 b.10
71	Weinstock	44,19	37,50	6,69	15,15	37,50	13,76	36,53	10 b.12
72	Holz aus Herkulanum	1,50	1,30	0,20	13,33	49,50	24,60	49,69	—

Verkohlung von Waldhölzern.

Holzart	Grün	Sommer-trocken	abge-trocknet	ausge-trocknet		Dürr		Verkohlt		Prozentuale Schwindung								
										ausgetrocknet			dürr			verkohlt		
	SG.	SG.	absolut. Gewicht g	SG.	Gewichts-verlust %	SG.	Gewichts-verlust %	SG.	Gewichts-verlust %	Axial	Radial	Gesammt	Axial	Radial	Gesammt	Axial	Radial	Gesammt
Eiche	1,0745	0,9852	857,6	0,804	29,1	0,766	38,2	0,387	76,7	0,0	3,1	6,1	0,2	6,8	13,3	6	17	35,2
Esche	0,8785	0,8304	769,1	0,771	19,6	0,746	29,1	0,371	77,9	0,0	4,3	8,4	0,0	8,6	16,5	7	25	47,7
Buche	1,0288	0,8160	756,4	0,747	33,5	0,700	41.7	0,319	82,3	0,0	4,3	8,4	0,0	7,5	14,4	6,5	22	43,1
Kiefer	0,8734	0,7828	671,5	0,678	27,6	0,662	37,7	0,355	80,1	0,0	3,4	6,7	0,2	6,9	13,5	9	26,5	50,8
Ulme	0,9166	0,7502	626	0,635	35,5	0,595	42,6	0,284	81,9	0,3	3,4	7,0	0,1	5,9	11,5	9	20	41,4
Eibe	0,9030	0,7106	686	0,696	24,6	0,642	35,3	0,262	76,2	0,0	1,1	2,1	0,5	4,3	8,9	10,5	8	19,6
Ahorn	0,9210	0,7044	674,3	0.637	33,1	0,604	40,3	0,247	87,4	0,0	1,7	3,4	0,0	4,5	8,9	8,5	13	30,7
Aspe	0,8809	0,6398	481,3	0,515	46,1	0,463	54,0	0,179	86,3	0,4	3,8	7,8	0,3	6.1	12,1	7	15	32,8
Lärche	0,7633	0,6112	572,9	0,607	27,3	0,560	34,3	0,238	77,1	0,2	3,4	6,9	0,4	5,2	10,5	8,5	10,5	26,7
Weisstanne	0,8041	0,5878	543,5	0,529	37,3	0,510	43,8	0,214	81,0	0,0	2,3	4,6	0,4	5,7	11,4	10	11	28,7
Linde	0,7690	0,5810	483	0,505	41,6	0,484	47,7	0,240	84.1	0,0	5,7	11,1	0,1	8,8	16,9	8	25,5	48,9
Fichte	0,5266	0,4931	464,8	0,487	13,1	0,457	23,1	0,193	73,3	0,0	3,1	6,1	0,3	5,7	11,3	9	10,5	27,1

(J. A. Frey, W. J. 1883. **29**. 1195).

Bei der Verkohlung des Holzes ist:

1. Die Menge der Kohle um so geringer, je höher die T. der Verkohlung gewesen ist.

2. Die Menge der Kohle ist proportional der Dauer der Verkohlung.

3. Die Vertheilung des C auf den flüchtigen und zurückbleibenden Antheil ändert sich mit der T. der Verkohlung.

4. Der C der Kohle ist proportional der T. der Verkohlung.

5. Die Kohle enthält stets Gas, welches selbst durch die grösste Hitze nicht gänzlich ausgetrieben werden kann. Die Menge des Gases nimmt mit der T. der Verkohlung ab.

6. Das in vollständig verschlossenen Gefässen verkohlte Holz lässt nur einen geringen Theil von C als Theer austreten.

7. Bei gewöhnlicher (offener) Verkohlung erzeugt Holz keine rothe Kohle, die den Anfang der Verkohlung bei 250° bildet.

8. Bei 300 bis 400° erleidet das in vollkommen verschlossenen Gefässen befindliche Holz eine wirkliche Schmelzung, nach dem Erkalten hat es alle organische Textur verloren und stellt eine schwarze, poröse, spiegelnde, geschmolzene Masse dar.

9. Die in vollkommen verschlossenen Gefässen dargestellte Kohle enthält zehnmal mehr Asche als bei gewöhnlicher Verkohlung.

10. Die Ausbeute an Kohle bei verschiedenen Darstellungsarten ist verschieden (Violette, J. pr. **54**. 313).

11. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Holzkohle nimmt mit der T. der Verkohlung zu, von über 300° an, und erreicht einen Werth gleich zwei Drittel von der des Fe.

12. Die Leitfähigkeit der Kohle für Elektricität wächst mit der T. der Verkohlung. Bei 1500° dargestellte Holzkohle leitet Elektricität besser als Gaskohle.

13. Die Dichte aller verkohlten Hölzer (auch des Korkes) ist grösser als die des H_2O und verändert sich mit der T. der Verkohlung.

14. Die Kohle ist um so schwerer verbrennlich, bei je höherer T. sie dargestellt ist (Violette, J. pr. **59**. 332).

Thierkohle. Durch Verkohlung von Thiersubstanzen, hauptsächlich der Knochen und des Blutes, sowie auch der verschiedenen Weichtheile, erhält man die Thierkohle, Knochenkohle, Blutkohle, Fleischkohle, Beinschwarz, Spodium.

In denselben bildet der C nur einen geringen Prozentsatz der Bestandtheile und man benutzt diese Kohlen nicht als Heizmaterial, sondern insbesondere ihres Absorptionsvermögens wegen für Gase und gelöste Stoffe (s. d.), ausserdem in feingepulvertem Zustande als schwarze Farbe.

In grösserer Vertheilung kann man Kohle aus organischen Substanzen, z. B. aus Blut erhalten, wenn dieselben unter Zusatz von kohlensaurem Alkali eingedampft und nach dem Verkohlen mit H_2O ausgelaugt werden.

100 Gewichtstheile frisch geglühte Knochenkohle enthalten

	C	$CaCO_3$	$CaSO_4$	CaS	Sand etc.	Salze durch heisses H_2O entfernbar	SG.	1 l wiegt in g	
								unveränderte Körnung	als feinstes Pulver
1	5,22	8,25	0,36	0,08	2,79	0,15	2,935	1170	1388
2	4,55	10,58	1,01	0,21	1,72	0,17	2,900	1049	1210
3	5,60	3,63	0,42	0,07	2,30	0,15	2,906	1106	1456
4	6,09	6,26	0,48	0,15	2,11	0,21	2,904	1132	1302
5	8,58	6,09	1,41	0,28	2,14	0,24	2,866	923	1198
6	6,12	9,49	0,45	0,07	1,57	0,17	2,845	968	1287
7	5,90	10,77	0,40	0,07	1,96	0,20	2,845	1032	1291
8	3,20	10,33	0,33	0,10	2,69	0,15	2,844	1151	1372
9	6,87	9,79	0,84	0,21	2,76	0,23	2,878	1036	1316
10	7,02	10,09	0,65	0,16	2,81	0,31	2,852	1060	1371
11	7,54	5,64	1,08	0,25	1,71	0,30	2,890	904	1268
12	6,89	4,96	0,98	0,25	1,49	0,24	2,938	1051	1365
13	7,36	9,50	0,62	0,11	3,22	0,35	2,873	958	1130
14	7,07	8,05	0,28	Spur	4,18	0,21	2,874	948	1313
15	6,95	10,54	0,29	Spur	3,27	0,23	2,889	1047	1223
neue Kohle	9,41	8,69	0,10	Spur	2,75	0,73	2,884	769	1053

(H. Schulz, Stammer's Lehrb. d. Zuckerfabr. 2. Aufl. I. 754).

Zusammensetzung verschiedener Knochenkohlen.
(Betriebskohlen belgischer Zuckerfabriken.)

	C und N	Sand	$CaCO_3$	CaO	CaS	$CaSO_4$	Phosphorsaures Ca	H_2O
1	9,08	—	18,94	0,74	—	1,87	67,61	1,76
2	7,60		13,40	0,41	—	0,98	75,05	2,56
3	7,25	1,93	14,30	0,40	—	0,65	74,69	—
4	12,00		8,72	0,39	—	0,09	73,05	5,76
5	8,90		13,52	—	—	2,16	73,62	—
6	9,08	1,12	13,90	—	—	1,14	72,80	1,96
7	9,28	0,98	7,93	—	—	0,42	76,89	4,80
8	11,50		14,00	—	2,20	1,65	70,65	—
9	9,92		15,50	—	1,98	2,50	71,10	—
10	9,86		9,57	—	—	0,70	76,27	3,60
11	9,54		10,31	—	—	2,15	78,00	—
12	8,10	1,60	23,60	—	—	1,90	73,40	1,30

(Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabr. 2. Aufl. I. 755)

Glanzkohle. Bei der Verkohlung schmelzender organischer Substanzen, Stärkemehl, Zucker, Leim, bleibt eine sehr blasige und leicht zerreibliche Masse übrig, deren Dichte und Härte um so grösser ist, bei je höherer T. die Zersetzung erfolgte.

Russ. Das Leuchten von Flammen flüchtiger organischer Substanzen beruht darauf, dass C-Theilchen vor ihrer Verbrennung ausgeschieden werden und ins Glühen gerathen. Werden solche Flammen

plötzlich abgekühlt oder wird durch mangelnden Luftzug die Verbrennung unvollständig gemacht, so schlägt sich dieser C in äusserst fein zertheiltem Zustande (Rauch, Russ) nieder.

Man gewinnt den Russ durch einen unvollständigen Verbrennungsprozess (Schwelen) aus harzreichem Holz (Kienruss), in feinerer Qualität (Lampenschwarz, Oelschwarz) aus Kolophonium, Naphtalin, Asphalt, schweren Theerölen, Kampher etc.

Russ stellt, besonders nach dem Ausziehen mit Ae. (zur Entfernung theeriger Substanzen) und Ausglühen unter Luftabschluss eine besonders reine Kohle dar, die bis zu 99 % C enthält.

Man benutzt Russ zu Druckerschwärze, schwarzen Firnissen, Wachstuch, Tusche etc.

Absorptionsvermögen der Holz- und Thierkohle für Gase und gelöste Stoffe.

Charakteristisch für Holz- und Thierkohle ist die enorme Oberflächenentwickelung, welche durch die ursprünglich zellige Struktur des Materials, aus welchem sie dargestellt werden, bedingt ist. Derselben ist neben den im gleichen Zustand vorhandenen mineralischen Bestandtheilen (z. B. Calciumphosphat) die Fähigkeit der Kohle zur Absorption gasförmiger und gelöster Stoffe zuzuschreiben.

Die Absorptionsfähigkeit der Holz- und Knochenkohle äussert sich besonders gegen Gase, Farbstoffe, Bitterstoffe und Salze. Die Absorptionsfähigkeit der Kohle für Gase wird im Allgemeinen deutlich sichtbar, wenn die Kohlen, durch Glühen von aller Luft möglichst befreit, in das zu absorbirende Medium gebracht werden.

Die Gase und Dämpfe verhalten sich bei der Absorption durch Kohle im Allgemeinen wie bei der Verdichtung durch Compression und Lösung, ohne dass jedoch die Absorption allein von der Compressibilität abhängt, wie denn überhaupt die Wirkung poröser Körper mit chemischer Auswahl stattfindet (R. Angus Smith, J. **1863**. 89; Proc. R. Soc. **12**. 424; Phil. Mag. [4] **26**. 311; Spl. **2**. 262; Ch. N. **7**. 242; Bl. **5**. 440; Ch. C. **1863**. 942; J. pr. **91**. 188).

In gewöhnlicher Holzkohle ist die Luft nur wenig verdichtet. Die ersten Portionen, welche aus derselben in den Torricelli'schen Raum entweichen, sind reicher an O, als die späteren, aber ebenso zusammengesetzt, wie die Atmosphäre. Frisch geglühte Holzkohle absorbirt ihr mehrfaches Vol. Luft und mehr O als N. Letzterer kann vollständig, ersterer nur theilweise beim Kochen in H_2O abgeschieden werden. Frisch gepulverte Steinkohle absorbirt weder N noch H, mässig viel CO_2, dagegen viel O, der wahrscheinlich zur Oxydation der Kohlenwasserstoffe verbraucht wird (J. Böhm, J. **1883**. 1388; Bot. Z. **1883**. Nr. 32 bis 34).

Allgemeine Gesetzmässigkeiten. Die durch Holzkohle kondensirte Gewichtsmenge von trockenem O, N oder H ist bei der nämlichen T. nahezu proportional dem Druck, und bei gleichem Druck nahezu umgekehrt proportional der T.

Bei 0° und 1800 mm haben 4 g Kohlen absorbirt: O 105 ccm, N 97 ccm, H 47 ccm; bei 0° und 430 mm: N 11 ccm, H 6 ccm.

Die Sättigung vollzieht sich fast augenblicklich. Für CO_2 wächst bei gleicher T. die kondensirte Menge rascher als der Druck bis un-

gefähr 300 mm; von hier ab ist die Zunahme nahezu proportional der Druckänderung. Wenn bei gleichem Druck die T. von 0 bis 100° steigt, so nimmt zunächst die verdichtete Masse rascher ab, hierauf sind die Aenderungen nahezu proportional. 4 g Kohle absorbirten 240 ccm bei 0° und 1700 mm und 100 ccm bei 0° und 300 mm.

Die zur Sättigung nothwendige Zeit wächst mit dem Druck bei der nämlichen T., sie nimmt ab, wenn die T. bei gleichem Druck steigt. 2400 ccm werden kondensirt bei 0° und 1800 mm in 1 Stunde 20 Min., 109 ccm bei 0° und 300 mm in 6 Stunden 6 Min., 87 ccm bei 100° und 749 mm in 10 Min.

Für Gasgemische ist die Kondensation langsamer als diejenige eines jeden Bestandtheiles, bei 0° und 1800 mm verlangt die Sättigung durch Luft 18 Min., während O und N augenblicklich absorbirt werden. Für Mischungen wie 0,5 CO_2 und 0,5 Luft etc. entfernen sich die Mengen der kondensirten Gase weit von dem Verhältniss, in welchem sie einzeln bei dem in der Mischung ihnen zukommenden Druck absorbirt werden können.

Das Gleichgewicht zwischen in Kohle eingeschlossener CO_2 (100 ccm in 4 g Kohle) und einer begrenzten Atmosphäre von N, O, H oder Luft (jedesmal 300 ccm bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher T.) ist sehr verschieden. Die für das gleiche Vol. CO_2 eintretende Gasmenge ist geringer bei N und H als bei O.

Die Luft betheiligt sich nach Massgabe ihrer Bestandtheile. Die Kondensation des H wird augenblicklich erreicht, diejenige des N in 100 Stunden, die des O geht noch langsamer vor sich. In N und H ist der Austritt von CO_2 sehr rasch, er dauert 100 Stunden bei Luft, und da die Absorption des N eine plötzliche ist, so geht der Austausch nur zwischen O und CO_2 vor sich. Bei Einführung von Dämpfen (H_2O und Alk.) verschiebt sich der Gleichgewichtszustand und stellt sich für CO_2 und Luft nach 100 Stunden wieder her mit einer Menge der absorbirten CO_2, welche für Wasserdampf nur die Hälfte, für Alkoholdampf nur ein Fünftel der trocken absorbirten Gase ist.

Für mit Flüss. getränkte Kohle sind (bei H_2O) die Absorptionen fast die nämlichen wie für trockene Kohle, plötzlich für N, sehr langsam für O und CO_2. Für CS_2 ist die kondensirte Menge der Gase geringer als für H_2O und die Sättigung plötzlich. Für Alk. ist die Kondensation noch geringer, die Sättigung erfolgt in 24 Stunden (L. Joulin, J. **1880**. 66; C. r. **90**. 741).

Für die Absorption von Luft in Buchsbaumkohle ergeben sich die Gleichungen: für 0° $v = 9{,}262 - 2{,}02 \lg p$, für 18° $v = 4{,}260 - 0{,}478 \lg p$, für 20° $v = 5{,}285 - 0{,}949 \lg p$, für 44° $v = 1{,}940 - 0{,}580 \lg p$, für SO_2 bei 19° $v = 42{,}614 - 11{,}133 \lg p$, für H bei 14° $v = 6{,}036 - 1{,}500 \lg p$.

Für konstanten Druck lässt sich die Absorption von Luft bei verschiedener (nicht zu hoher) T. darstellen durch eine Gleichung von der Formel $v = t + Rt$, welche indess, wie die Versuche von Joulin zeigen, immer weniger gilt, je höher die T. ist (H. Kayser, J. **1881**. 67; P. A. [2] **12**. 526).

Absorption von Dämpfen durch Kokosnusskohle. In den folgenden Tabellen bezeichnen V die Anzahl Vol. Dampf, welche durch 1 Vol. Kohle absorbirt wurden, T das Mittel der T. zu Anfang und Ende des Versuchs, P den Druck beim Beginn des Veruchs und P′ den-

jenigen am Ende. Die zu verdampfende Substanz wurde in Glaskügelchen in durch Dämpfe von Amylalkohol (127 bis 132°) und Terpentinöl (158 bis 161) erh. Quecksilber-Endiometer gebracht und die Kohlen glühend in Hg getaucht. Die Zahlen bedeuten die auf 0° und 760 mm Druck reduzirten Vol. der Gase, welche bei gewöhnlicher T. von 1 Vol. der Kohlen absorbirt werden.

	V	T	P mm	P' mm
Wasser	43,8	127,5	629,1	623,5
Wasser	23,7	158,8	692,3	694,3
Schwefelkohlenstoff	91,2	157,8	658,1	658,6
Schwefelkohlenstoff	117,2	100,0	671,0	671,8
Holzgeist	60,5	158,8	685,0	683,8
Holzgeist	126,6	127,7	681,3	662,9
Holzgeist	150,7	100,0	663,3	651,6
Holzgeist	153,4	90,6	707,6	708,6
Amylalkohol	27,8	159,1	688,9	690,4
Aethylalkohol	83,4	158,7	665,2	663,1
Aethylalkohol	110,8	126,5	664,6	644,3
Aethylalkohol	141,1	100,0	653,8	652,3
Aethylalkohol	145,8	89,5	707,2	710,2
Benzol	58,7	129,0	660,6	645,6
Aether	54,3	159,0	686,6	683,6
Aether	68,3	127,8	664,4	660,8
Aether	87,0	100,0	648,1	643,4
Chloroform	20,8	158,6	657,5	660,2
Chloroform	29,5	100,0	646,7	650,7
Essigsäure	83,1	158,7	684,4	675,9
Ammoniak	21,9	126,2	661,0	655,4
Kohlensäure	16,6	126,5	683,0	686,9

(J. Hunter, J. **1865**. 45; Soc. [2] III. 285).

	V	T	T'	P mm	P' mm
Anilin	110,7	196,8	199,1	603,3	592,0
Karbolsäure	102,0	195,3	194,0	597,1	585,0
Bittermandelöl	101,1	196,7	196,5	570,8	561,5
Buttersäure	84,3	197,3	197,5	588,1	570,0
Buttersaurer Aether	74,9	197,2	195,8	600,6	594,1
Terpentinöl	48,0	195,3	193,0	588,3	581,2
Valeriansäure	41,2	197,8	197,3	581,5	574,5
Aldehyd	66,6	154,3	155,0	683,9	686,8
Aldehyd	138,7	100,0	100.0	687,1	680,8
Essigäther	71,5	154,0	153,6	691,7	678,7
Essigäther	116,0	100,0	100,0	676,4	665,2
Aceton	68,0	156,0	156,8	691,1	671,4
Aceton	104,5	100,0	100,0	654,6	641,9
Salpetrigsäureäther	63,5	100,0	100,0	660,8	660,6
Aethylchlorid	60,4	100,0	100,0	672,5	668,4
Ameisensäure	30,7	156,4	158,3	606,7	689,1
Amylen	18,4	155,3	155,5	652,6	652,4
Perchloräthan	3,7	154.3	154,5	698,3	694,5
Perchloräthan	7,9	154,5	100,0	682,4	635,8

(J. Hunter, J. **1867**. 87; Soc. [2] 5. 160; Z. **1867**. 223).

Bei der Absorption der Gase durch Kohle, welche bis zu gewissem Grade einer Kompression zur Verflüssigung entspricht, tritt, wie im Allgemeinen bei der Verdichtung der Gase, eine beträchtliche Wärmeentbindung auf.

Die von 1 ccm oder 1,57 g Kohle absorbirten Maximalvol. und die auf 1 g kondensirtes Gas entwickelten Wärmemengen betragen

	Favre	Saussure	Favre
NH_3	178 ccm	90 ccm	494 cal.
HCl	165 "	85 "	274 "
HBr	— "	— "	191 "
HJ	— "	— "	173 "
SO_2	165 "	65 "	168 "
N_2O	99 "	40 "	169 "
CO_2	97 "	35 "	158 "

(Favre, J. 1874. 111).

Die Absorptionswärme für 1 g SO_2 ist grösser als die Verdampfungswärme des flüss. SO_2 und NO

	SO_2	NO
Absorptionswärme	150,1 cal.	148,3 cal.
Verdampfungswärme . . .	88,3 "	100,6 "

Bei der Absorption von CO_2 wird sogar mehr Wärme frei, als beim Uebergang aus dem festen in den gasförmigen Zustand.

Absorptionswärme von CO_2 . . . . . . 148,8 cal.
Verdampfungswärme der festen CO_2 . . 138,7 "

Die Absorptionswärme der Gewichtseinheit Gas bleibt bei allen Gasarten die nämliche, nur die absorbirte Gasmenge wechselt (Favre, J. 1854. 27; C. r. 39. 729; A. 92. 194).

Absorption von CO_2 und Luft durch Holzkohle (2,58 g).

	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwickelung cal.	Für 1 ccm absorb. Gas cal.
CO_2	123,95	0	490,4	39,58	0,3194
	21,07	490	833,5	6,40	0,3038
	60,78	0	87,6	19,41	0,3194
	56,01	87,6	381,5	17,45	0,3116
	27,62	381,5	711,1	6,04	0,2187 (?)
	58,27	0	82,2	18,14	0,3113
	55,50	82,2	363,2	18,05	0,3252
	22,94	363,2	659,8	7,22	0,3147
Luft	19,19	0	704,71	2,08	0,1083

(Chappuis, J. 1883. 139; P. A. [2] 19. 21).

Absorption von SO_2, NH_3 und Methylchlorid durch Holzkohle.

	Gewicht der Kohle	Absorbirte Gasmenge ccm	Anfangs-druck mm	Enddruck mm	Wärme-entwickelung cal.	Für 1 ccm absorb. Gas cal.
SO_2	2,58	59,90	0,00	5,05	36,83	0,6148
	2,58	61,84	5,05	16,45	31,54	0,5101
	2,58	58,98	16,45	70,60	27,75	0,4705
	2,58	53,10	70,60	451,10	25,84	0,4867
	2,69	124,68	10,00	14,19	70,99	0,5694
	2,69	126,57	14,19	449,94	61,28	0,4842
NH_3	2,088	123,05	0,00	56,70	55,36	0,4499
	2,088	116,39	56,70	371,10	44,92	0,3860
	2,231	121,09	0,00	52,87	57,77	0,4358
	2,231	117,34	52,87	325,75	44,35	0,3779
	2,300	62,77	0,00	10,24	30,82	0,4910
	2,300	59,02	10,24	30,15	23,54	0,3989
	2,300	61,55	30,15	68,00	22,07	0,3586
	2,300	59,27	68,00	122,45	21,93	0,3701
	2,300	59,09	122,45	222,49	21,45	0,3630
	2,300	58,02	222,49	435,52	20,24	0,3488
	2,300	25,79	435,52	637,54	8,55	0,3298
CH_3Cl	1,913	61,55	0	3,77	29,920	0,4861
	1,913	57,37	3,77	174,81	26,973	0,4712
	1,913	19,42	147,81	675,38	9,261	0,477

(Chappuis, J. **1883**. 139; P. A. [2] **19**. 21).

Die zuerst absorbirten Gasmengen erzeugen beträchtlich grössere Wärmemengen als die nachher absorbirten, und die Zunahme des Drucks, welcher der Absorption gleicher Gasmengen entspricht, wächst erst langsam, dann immer rascher.

Alle Absorptionswärmen der Gase sind grösser als ihre Verdampfungswärmen.

Gas	Erstarrungswärme für 1 ccm	Verdampfungswärme für 1 ccm	Absorptionswärme für 1 ccm
CO_2	0,318[1])	—	0,319 bis 0,303
SO_2	—	0,261[2])	0,615 „ 0,470
NH_3	—	0,201[3])	0,45 „ 0,33

[1]) Favre, A. ch. 1872 [5] **1**. 250. [2]) Favre, A. ch. [3] **37**. 465. [3]) Regnault, A. ch. 1871 [4] **24**. 247.

(Chappuis, J. **1883**. 139; P. A. [2] **19**. 21).

Vergleich der Wärmeentwickelung bei der Absorption durch Kohle mit derjenigen beim Lösen in H_2O.

	Kondensationswärme	Lösungswärme
HCl	10000 cal.	17479 cal.
HBr	15500 „	19084 „
HJ	22000 „	18902 „
$\frac{SO_2}{2}$	5367 „	3853 „
NH_3	8400 „	8743 „

(Favre, J. 1874. 110; A. ch. [5] 1. 209).

Vergleich der Absorptionswärme mit der Verflüssigungswärme, bezogen auf 1 Aeq.

	Absorptionswärme	Verflüssigungswärme	Erstarrungswärme
SO_2	5467 cal.	2822 cal.	—
N_2O	3718 „	2222 „	—
CO_2	3467 „	—	3128 cal.

Lässt man die Absorption in zwei Zeiten erfolgen, so liefert 1 Aeq. CO_2 3768 cal., während es bis zur Sättigung nur 3467 cal. gibt (Favre, J. 1874. 110; A. ch. 1. 209).

Die beobachtete Absorptionswärme zerfällt in zwei Theile, in die Verflüssigungswärme und in die durch weitere Kompression des flüss. Gases erzeugte Wärme oder Benetzungswärme. (Ueber die Benetzung der Kohle durch die flüss. Gase vergl. die zitirten Abhandlungen) (Chappuis, J. 1883. 139; P. A. [2] 19. 21).

Sowohl bezüglich der Absorption wie der frei werdenden Wärmemenge, bezogen auf die Gewichtseinheit Kohle und diejenige des absorbirten Gases, ordnen sich die Gase in folgende Reihe: NH_3, HCl, SO_2, NO, CO_2, indem auf NH_3 die grössten Werthe kommen.

Für das nämliche Gas kann der Absorptionskoeffizient für Kohle schwanken je nach der Holzart, Kohlenprobe und selbst für die nämliche Probe bei verschiedenen Versuchen. Dichtere Kohlen absorbiren weniger Gas (Favre).

Aus der Luft ausgesetzten Kohlen konnten folgende Mengen von Gasen ausgetrieben werden:

Aus Kohlen von	Gase		100 Vol. der Gase enthielten			
	aus 100 g in ccm	aus 100 Vol. in Vol.	N	O	CO_2	CO
Fichtenholz	164,21	nicht best.	100	0	0	0
Populus pyramidalis . .	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
Fraxinus excelsior . . .	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
Alnus glutinosa	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
Thierkohle mit HCl ger. .	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0

(Blumtritt-Reichardt, J. 1866. 54; J. pr. 98. 458; Ch. C. 1866. 753).

Absorption von Gasen durch verschiedene Holzkohle.
(Absorptionsvolumen reduzirt auf 0° und 76 mm Hg.)

Kohlenart	NH_3		CO_2		CN
		Mittel		Mittel	Mittel
Blauholz	112,4 111,3 110,1	113,3	53,1 56,2	54,6	87,3
Ebenholz	106,6 104,4 108,7	106,7	46,6 50,3 44,0	47,0	89,6
Afrikanisches Rothholz	93,0 89,5	91,2	44,7 51,3 44,7	45,0	—
Grünes Ebenholz	96,0 84,6	90,3	37,4 44,8 41,3	40,8	—
Gelbholz (Cuba)	89,7 89,1	89,6	61,7 54,9	58,0	—
Lebensbaum	88,2 89,2 83,0	89,0	47,2		—
Buchsbaum	86,6 84,5	85,6	31,2 31,2	31,2	28,2
Blauholz (Jamaica)	65,0 73,8	69,5	33,3		—
Sapanholz	69,9 69,8	69,9	32,2		—
Buchenholz	54,6 61,3		—		—
Rosenholz	50,6		—		—
Wistaria chinensis	44,3		—		—
Vegetabilisches Elfenbein	—		47,5 53,6 50,0	50,5	57,3

Die Kohlen waren bis zur Rothglut erh. und noch glühend in Hg abgelöscht.

Wenn (wie beim NH_3) das Gas in grosser Menge absorbirt wird, geht die Absorption auch sehr schnell vor sich. Die verschiedenen Kohlen absorbiren nicht alles Gas in gleichem Verhältniss, für NH_3 besitzt Blauholz, für CO_2 Gelbholz, für CN Ebenholz das grösste Absorptionsvermögen (John Hunter, Ch. C. **1863**. 716; Phil. Mag. **25**. 364; J. **1863**. 90).

Absorption von Gasen durch ausgeglühte, unter Hg gelöschte Kokosnuss- (I), Campechenholz- (II) und vegetabilische Elfenbeinkohle (III).

	I	II	III
NH_3	171,7	—	130,1
NC	107,5	—	—
NO	86,3	—	—
CH_3Cl	76,4	—	—
$CH_3.OCH_3$	72,2	39,8	64,7
C_2H_4	74,4	—	—
N_2O	70,5	—	—
PH_3	69,1	27.5	—
CO_2	67,7	—	—
CO	21,2	—	—
O	17,9	10,07	—

(Hunter, J. 1865. 44.)

Absorption der CO_2 (Vol. bezogen auf 0^0 und 760 mm Hg) bei 19^0 durch 15 ccm Kohle verschiedenen Ursprungs.

Druck	Buchsbaumholz (Kayser)	Erlenholz (Joulin)	Pfaffenhutholz (Chappuis)
100	80	180	250
200	130	400	450
300	160	460	580
400	190	520	680
500	210	580	760
600	230	630	820
700	250	680	870

(H. Kayser, J. 1881. 67; P. A. [2] 12. 526.)

Trägt auch die Absorption der Gase durch Kohle den Charakter eines vorwiegend physikalischen Vorgangs, so bilden doch einige Erscheinungen den Uebergang zu chemischen Einwirkungen. Dazu kommt, dass der chemische Charakter der verdichteten Stoffe ein geänderter ist.

Kohle nimmt in Berührung mit atmosphärischer Luft O leichter auf als N und im Anfang eine Zeit lang nur ersteren; ebenso aus einem Gemenge von H und O zuerst nur O. Mit O ges. Kohle tauscht indess in einer Atmosphäre von N einen Theil O gegen N aus. Mit N imprägnirte Kohle gibt in anderen Gasen einen Theil N ab, so dass sich das Gasvolum anfangs vergrössert.

Der absorbirte O kann aus der Kohle weder durch Erwärmen noch durch siedendes H_2O entfernt werden, es entwickelt sich hierbei CO_2. Thierkohle vereinigt sich leichter mit O als Holzkohle (Smith, J. 1863. 89).

Eine gewisse Menge N behält die Kohle auch bei hoher T., die bei der Berührung mit H_2O und CS_2 abgegeben wird, wahrscheinlich

daher in durch H_2O zersetzbarer Verbindung mit C vorhanden ist. Wie H_2O (Gase entbindend) wirken konz. Lsgn. von NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, HNO_3, Alk., Ae., CS_2. Die Kohle gibt kein Gas ab in Kerosinöl, Terpentinöl, konz. H_2SO_4, in ges. Lsgn. von KOH und $CaCl_2$. Ae. und Alk. wirken wohl nur durch H_2O, während in konz. Lsgn. von KOH und $CaCl_2$ das H_2O zu fest gebunden ist, um Gas entbindend zu wirken (W. Skey, J. **1867**. 88; Ch. N. **15**. 15, 27; Z. **1867**. 95).

In Buchsbaumkohle absorbirter O wirkte oxydirend auf H_2S und PH_3 unter Bildung von H_2SO_4 und H_3PO_4. Dagegen konnte Bildung von HNO_3 aus NH_3 nicht nachgewiesen werden.

Aethylalkohol wurde zu Essigsäure, Amylalkohol zu Valeriansäure, Methylalkohol zu Ameisensäure oxydirt. Aethylen und Propylen schienen nur CO_2 und H_2O, Amylen neben CO_2 auch eine Ae.-artige Verbindung zu geben. Die Kohle selbst wurde durch den absorbirten O nicht oxydirt (F. Crace-Calvert, J. **1867**. 125; Soc. [2] **5**. 293; J. pr. **101**. 397; D. **185**. 293; C. **1867**. 828; Ch. C. **64**. 1246; Bl. [2] **9**. 49).

Die oxydirende Wirkung der Kohle (gegen Miasmen) wird durch Vereinigung mit fein zertheiltem Pt beträchtlich gesteigert. Platinirte Holzkohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in $PtCl_4$-Lsg. und Ausglühen, bewirkt bei einem Gehalt von 5,6 % Pt in trockenem Knallgas die Vereinigung von H und O zu H_2O innerhalb weniger Minuten, bei grösserem Pt-Gehalt noch schneller mit explosionsartiger Heftigkeit, bei kleinerem Pt-Gehalt langsamer. Kohle mit ¼ % Pt bewirkt noch langsam die Vereinigung. Die platinirte Kohle erglüht bei dem Aufleiten eines Stromes H und entzündet es, sie erglüht dauernd im Dampf von Weingeist oder Holzgeist, sie bewirkt mit Luft die Umwandlung von Alk. in Essigsäure (Stenhouse, J. **1855**. 298; Soc. **8**. 105; A. **96**. 36; J. pr. **66**. 36; D. **138**. 377; A. ch. [3] **45**. 496). Anwendung von Kohle als Desinfektionsmittel Stenhouse (J. **1854**. 298; Pharm. J. Trans. **13**. 454; Ch. G. **1854**. 132; A. **90**. 186; D. **138**. 28; J. pr. **62**. 190).

Verwendung der Holz- und Thierkohle zur Entfärbung.

Die Wirksamkeit der Kohle (Holzkohle, Thierkohle, verkohltes Hirschhorn, ausgeglühte Steinkohlen, verkohlte Weinsäure) gegenüber vielen gelösten Stoffen, sowie auch die Absorptionsfähigkeit für die Geruchstoffe von faulendem Fleisch etc. ist schon 1788 Lowitz bekannt, der angibt, am 5. Juni 1785 „die starke Verwandtschaft der Kohlen zum Brennbaren“ entdeckt zu haben. Lowitz führt unter anderem an, die Entfärbung von Johannisbeer- und Maasbeerensaft, die Reinigung von Honig und Zuckerlsg., von Berliner Blau, von Weinstein, von Essig, Branntwein, die Absorption von Extractum Chinae, die Entziehung von Geruch und Geschmack des Kümmels beim Schütteln eines über Kümmel gezogenen Branntweins etc. Er zeigte, dass die Entfernung des üblen Geruchs bei faulem Fleisch nicht in einer Unterdrückung der Fäulniss besteht, sondern bloss in der Absorption der riechenden Gase. Auch wird schon angegeben, dass ges. Kohle, welche ihre Wirksamkeit verloren hat, dieselbe wieder gewinnt durch Glühen (Lowitz, Crelle's Journ. **10**. 36, 131, 1788).

Diese schon früh erlangte, ziemlich umfängliche Kenntniss über die Wirkung der Holz- und Thierkohle scheint bald mehr oder weniger verloren gegangen zu sein, da bis zur Mitte des Jahrhunderts sich die Angaben wiederholen; die Holzkohle wurde nur ihres Entfärbungsvermögens wegen in die Zuckerindustrie eingeführt und so fand nur diese Eigenschaft einseitige Beachtung. 1811 fand Fiquier, dass Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium) noch kräftiger entfärbend wirkt als Holzkohle.

Nachdem der Gebrauch ausgebrannter Kohlen auf Empfehlung von Derosne nach den Versuchen von Payen und Pluvinet als vortreffliches Reinigungsmittel in die Zuckerfabrikation eingeführt war, wozu besonders die bei der Fabrikation des Salmiaks und des Berliner Blau erhaltene als in kleiner Dosis besonders wirksam gefunden wurde, stellte die Société de Pharmacie (J. ph. **1822**. 181) die Preisfrage, wie die wirksamste Kohle zu erhalten sei. Die preisgekrönte Untersuchung von Bussy führte zu folgenden Resultaten.

1. Bei der Entfärbung wirkt die Kohle nicht zersetzend auf die Farbstoffe, sondern verbindet sich mit ihnen, so dass Alkali die Niederschläge von Fernambuk, Cochenille, Indigo wieder unverändert auflöst. 2. Wesentlich für die Wirksamkeit ist möglichst feine Vertheilung; harte, dichtere, glänzende Thier- oder Holzkohle ist gänzlich unwirksam, auch kann mit Farbstoffen ges. Kohle nicht durch blosses Glühen ihr Absorptionsvermögen wiedergewinnen, weil die aufgenommenen Stoffe beim Glühen meist in eine zu harte Kruste verwandelt werden. 3. Fremde Stoffe, z. B. phosphorsaurer Kalk, tragen nur unwesentlich (durch Neutralisation) zur Absorption bei; jedoch wird die Wirksamkeit der Knochenkohle vermindert, wenn die Knochenerde durch Säure ausgezogen wird. 4. Der ges. Kohle kann ihr Absorptionsvermögen wieder zurückgegeben werden durch Extraktion der aufgenommenen Stoffe. 5. Aus weichen thierischen Stoffen, besonders Blut, wird eine Kohle gewonnen, die namentlich mit festen Alkalien vermengt sehr wirksam ist, indem diese beim Glühen den N binden und dieser so ausgewaschen werden kann. Nach Bussy ist die Kohle um so wirksamer, je weniger N zurückbleibt (Bussy, B. J. B. 3. 173; J. ph. **1822**. 181).

Mit HCl ausgezogene Knochenkohle schlägt $Pb(NO_3)_2$, $PbNO_3.OH$, $PbOHC_2H_3O_2$, $CuSO_4$ in NH_3, $AgNO_3 + NH_3$, AgCl in NH_3, PbO in KOH, CaO in Kalkwasser vollständig nieder. Weniger vollkommen weinsaures Antimonylkalium, während As_2O_3 und $CuSO_4$ nicht der Lsg. entzogen werden. Die Salze konnten zum grossen Theil durch H_2O von 90° wieder entzogen werden. 1 Thl. J, durch 15 Thle. KJ in H_2O gelöst, wurde von 8 Thln. Kohle niedergeschlagen, ohne dass dieselbe beim Auswaschen und Trocknen nach J roch, das sie indess beim Erhitzen abgab. $NaC_2H_2ClO_2$ zerstört das Absorptionsvermögen der Kohle. KClO-Lsg. verliert ihre Bleichkraft (Graham, B. J. **11**. 58; Journ. of Science **1830**. 120).

Nach Graham ist die Verbindung der Salze mit der Kohle analog ihrer Verbindung mit H_2O zu betrachten und beides sind mechanische Erscheinungen (Graham, B. J. **11**. 58; Journ. of Science **1830**. 120).

Payen und Dubrunfaut machten die Aufnahme von Kalksalzen durch Kohle bekannt. Erweiterung der Kenntnisse über die Eigen-

schaften der Kohle vergl. Warrinton, Garrod, Chevalier, Girardin, Weppen (Esprit, J. pr. **48**. 424).

Zur Bestimmung der Absorption von Alkalisalzen liess Walkhoff (J. **1861**. 920; D. **161**. 380; Ch. C. **1861**. 754) Lsgn. von der Konzentration des Rübensaftes zweimal durch Knochenkohle filtr. und wusch diese mit dem vierfachen Gewicht H_2O. Von 100 Thln. angewandter Substanzen waren enthalten:

	im Filtrat und Waschwasser	in der Kohle absorbirt
KOH	83,4	16,6
K_2CO_3	75	25,0
KCl	97	23
KH_2PO_4	69,3	31,4
KNO_3	93,5	6,5
K_2SO_4	77,6	22,4
Na_2CO_3	76	24
NaCl	99	1
$NaNO_3$	95	5
NaH_2PO_4 + 24 aq	67,6 bis 72	32,3 bis 28
Na_2SO_4 + 10 aq	79,6	20,4
$MgSO_4$ + 6 aq	51	49
Citronensäure	87,8	17,2

(L. Walkhoff, J. **1861**. 920; D. **161**. 380; Ch. C. **1861**. 754.)

Aufnahme von CaO durch Knochenkohle aus Zuckerlösungen.

(Analyse der Kohlen vor und nach dem Gebrauche.)

	Frisch	Gebraucht
$CaCO_3$	5,10	16,00
Phosphate	81,00	75,50
SiO_2, H_2SO_4, K_2O, NaCl	3,40	4,50
Stickstoffhaltige Kohle	10,50	4,00

(Monder, J. pr. **95**. 61.)

Alkalisalze werden von Kohle nicht absorbirt oder zersetzt, dagegen sehr viele Erd- und Metallsalze, z. B. $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(C_2H_3O_2)_2$, Ca-, Mg-Salze, und nur in geringer Menge Al-Salze. Die Metallverbindungen scheinen meist absorbirt und gewöhnlich unter Metall- oder Metalloxydabscheidung zerlegt zu werden, so z. B. Sulfate, Chloride, Acetate, Laktate des Fe, nicht aber das Nitrat desselben; ferner $MnCl_2$, $MnSO_4$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ [nicht aber $Cu(NO_3)_2$], $BiCl_2$, $BiCl_3$, $Bi_2(SO_4)_3$ [nicht aber $Bi(NO_3)_3$], $PbCl_2$, $Pb(NO)_3$, die Salze von Sn, Zn, $CdSO_4$. Absorbirt nicht aber zersetzt wird $HgCl_2$; zersetzt werden die

Nitrate von Hg, Ag, das Sulfat und Acetat von Ag, $PbCl_3$ und $AuCl_3$, Brechweinstein, $SbCl_3$. Auch H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $B(OH)_3$, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Baldriansäure sollen absorbirt werden (Harms, A. P. **119**. [2] 121; J. pr. **55**. 475).

Qualitative Wirkung der Knochenkohle auf Salzgemische. Von einer 0,911 % $CaCl_2$ enthaltenden Lsg. blieben 25,9 % des Salzes in der Kohle zurück. Einer Lsg. von 0,905 % NaCl entzog die Kohle 15,5 % der ursprünglichen Salzmenge. Bernsteinsaurer Kalk in Lsg. von 9,73 % liess 79,1 % des Salzes in der Kohle. Aus einer 1,042 %igen Lsg. von bernsteinsaurem Natron wurden 31,5 % des Salzes absorbirt. Aus einem Gemisch von bernsteinsaurem Natron und $CaCl_2$ nahm die Kohle fast nur Bernsteinsäure und Kalk fort, NaCl blieb in Lsg. Citronensaurer Kalk wurde von der Kohle vollständig absorbirt. Von citronensaurem Natron (2,122 %) wurden 34,9 % des Salzes absorbirt. Aus einem klaren Gemisch von citronensaurem Natron und $CaCl_2$ entnahm Kohle 97,8 % der Citronensäure als Ca-Salz. Von metapektinsaurem Kalk (0,296 %) nahm Kohle 30,4 % fort, von metapektinsaurem Natron (0,306 %) 15,3 %. Aus einem Gemisch von metapektinsaurem Natron und Kalk nahm Kohle die Metapektinsäure als Ca-Salz fort, während NaCl in Lsg. blieb. Aus einem Gemisch von $BaCl_2$ und bernsteinsaurem Kalk wurde alles Ba als bernsteinsaures Salz absorbirt, ebenso der überschüssige bernsteinsaure Kalk, während $CaCl_2$ im Filtr. blieb. Mg-Salze wurden auch bei Gegenwart organischer Säuren nur wenig aufgenommen (H. Reichardt und D. Cunze, J. **1870**. 1199; Z. d. Ver. Rübenzuckerind. **1869**. 772; Z. **1870**. 122; Bl. [2] **13**. 383; Pol. C. **1870**. 715).

Untersuchung über die Wirkung der Knochenkohle auf Ba-, Sr-, Fe-, Cu-, Al-, Cr-Salze F. Avril (Stammer's Jahresb. Zuckerfabr. **1878**. 231). Das Entfärbungsvermögen der Kohlen (gegenüber der als Normalfarbe zu seinem Chromoskop benutzten Ulminlsg.) steht im umgekehrten Verhältniss zum relativen SG. der Kohle. Bezogen auf das Entfärbungsvermögen einer selbst präparirten Normalkohle vom SG. 0,53 = 100 war das Entfärbungsvermögen bei Kohlen verschiedener Herkunft bei gleicher Korngrösse (5 mm):

100	106	104	96	94	91	80	73	74	60	56	51
0,53	0,51	0,52	0,55	0,56	0,57	0,65	0,74	0,71	0,90	0,92	1,07

(Reinecke, Stammer's Jahresb. Zuckerfabr. **1878**. 233; J. f. techn. Mitth. Heft 11; Oesterr. Z. **16**. 711).

Einer wässerigen verd. Lsg. von NH_3 wird durch Knochenkohle nur wenig NH_3 entzogen. Auch NH_4-Salze werden von Knochenkohle nur wenig absorbirt, es findet in der Regel Zersetzung statt, die bei mehrbasischen Säuren grösser ist als bei einbasischen. Während z. B. $NH_4C_2H_3O_2$ nahezu unzersetzt absorbirt wird, wird dem $(NH_4)_2SO_4$ NH_3 entzogen unter Bildung von $NH_4.HSO_4$. Sind die sauren Salze lösl., so gehen sie unter geringer Absorption durch das Filter durch. Sind dieselben schwer oder unlösl., so erscheinen die Säuren mehr absorbirt als das NH_3. T.-Erhöhung scheint die Absorption zu befördern (K. Birnbaum in A. Bomasch' J. **1875**. 1125; D. **218**. 148; Ch. C. **1875**. 772).

Feinkörnige, frisch ausgeglühte und bei Abschluss der Luft erkaltete Kohle entzog der damit in Berührung gebrachten, die Zwischenräume der Kohlenstücke gerade ausfüllenden Zuckerlsg. vorzugsweise Zucker, so dass der Zuckergehalt der Flüss. um 3,2 % kleiner wurde. Ebenso behandelte Kohle mit 10 % H_2O (die eben so trocken aussah als vorher) liess den Zuckergehalt von so viel Lsg., dass diese die Zwischenräume der Kohle ausfüllte, um 14,8 % kleiner werden, indem sie das vorher aufgenommene H_2O ausschied und vorzugsweise Zucker absorbirte. Grössere Mengen frisch gebrannter, grobkörniger Knochenkohle, mit 5 bis 7 % H_2O benetzt und in Haufen aufbewahrt, zeigen eine T.-Erhöhung, die bis zum Erglühen steigen kann.

Feinkörnige, mit beinahe kochendem H_2O ausgewaschene Knochenkohle absorbirte, sogleich mit 85 bis 95° heisser konz. Zuckerlsg. übergossen, den Zucker unter einer T.-Erhöhung von wenigstens 210°, so dass der Zucker in Karamel verwandelt wurde, Wasserdampf entwickelt wurde und eine Explosion eintrat (Ventzke, J. **1852**. 323; J. pr. **57**. 332).

Von organischen Stoffen, welche durch Kohle absorbirt werden, sind noch besonders untersucht die Bitterstoffe von Wermuth, Koloquinten, Gentianwurzel, Kolumbowurzel, Quassia, Kaskarillrinde, Bitterklee, Harze und Gerbstoffe (Weppen, A. **55**. 241).

Nachweis von Strychnin in Bier durch Abscheidung mittelst Thierkohle und Extraktion derselben mit Alk. (Th. Graham und A. W. Hofmann, J. **1882**. 742; Pharm. J. Trans. **11**. 504; Soc. **5**. 173; D. **125**. 286).

Absorption verschiedener Salze aus wässeriger Lösung. Unter I konzentrirteste, meist etwa 4 g Salz in 100 ccm H_2O enthaltend. II und III ca. 1/2 resp. 1/4 so stark, IV der Lsg. III entsprechend, jedoch noch 5,9 g Rohrzucker enthaltend. Von 100 Thln. Salz wurden absorbirt:

	I	II	III	IV
KCl	9,15	11,03	13,81	11,75
NaCl	8,10	13,54	16,30	13,51
K_2SO_4	20,24	30,30	36,40	33,40
Na_2SO_4	—	35,50	40,10	37,60
K_2NO_3	16,90	22,20	26,00	23,70
Na_2NO_3	16,70	23,50	30,50	27,20
Essigsaures Kali	16,80	20,30	27,80	28,70
Essigsaures Natron	21,50	28,20	33,30	—
K_2CO_3	50,90	69,00	78,00	76,50
Na_2CO_3	55,20	76,90	81,20	80,40
Na_3PO_4	53,20	67,60	80,30	80,90
$MgSO_4$	30,90	53,30	69,80	67,00
$Ca(NO_3)_2$	29,80	—	—	—
Oxalsaures Kali	48,10	—	—	—
Oxalsaures Natron	69,97	—	—	—
Citronensaures Kali	45,40	—	—	—
Citronensaures Natron	48,20	—	—	—

Aus konz. Salzlsgn. wird absolut mehr Salz, relativ weniger absorbirt, als aus verd. Die Gegenwart von Zucker beeinflusst die

Absorption der Salze nur wenig. Gegenüber den Salzen der organischen Säuren machte sich eine chemische Wirkung des schwefelsauren und phosphorsauren Kalks der Kohle geltend (Bodenbender, Stammer's J. für Zuckerf. **1870**. 239).

Die in vielen Fällen zu beobachtenden chemischen Umwandlungen können wohl heute zwanglos durch die Veränderung der Gleichgewichtsverhältnisse erklärt werden, welche mit der Absorption verbunden sein dürften, ohne dass eine direkte chemische Einwirkung der Kohle, oder in der Kohle vorhandener Agentien anzunehmen ist. Es resultiren so (wohl nur scheinbare) Reduktionsvorgänge, wie die Fällung von Pt, die Ueberführung von Fe_2Cl_6 in $FeCl_2$ (Heintz, A. **187**. 227).

Einer grossen Anzahl von Salzlsg. entzieht Kohle die Basis theilweise (Liebermann, J. **1877**. 1143; J. **1878**. 237; D. **226**. 327).

Eine glühende oder in kaltem H_2O abgeschreckte Holzkohle überzieht sich in einer sauren Lsg. von $CuSO_4$ allmählich mit reduzirtem Cu, weniger in neutraler oder alkalischer Lsg. Frisch geglühte Holzkohle reduzirt leicht Ag aus der sauren oder neutralen Lsg. von $AgNO_3$ oder aus ammoniakalischer Lsg. von AgCl, auch Cu wird aus ammoniakalischer Lsg. reduzirt, bei Anwesenheit von Ag-Salzen erst nach Ag. Zn, Fe, Pt, Pb, Hg werden durch Kohle aus ihren Lsgn. gefällt, lösen sich aber in der sauren Flüss. wieder auf (Moride, C. r. **41**. 605; D. **138**. 379; vergl. Berz. J. **11**. 59; J. **1849**. 224; J. **1850**. 252).

Die reduzirende Wirkung kommt auch anderen Kohlearten (Braunkohlen, Korkkohle und Koks) zu. Pt und Hg sollen dauernd gefällt werden, Cu dagegen aus ammoniakalischer Lsg. nicht, aus alkalischer vollständiger als aus neutraler, am wenigsten aus saurer reduzirt werden (Fol, J. **1855**. 298; Inst. **1855**. 423).

Aus $AuCl_3$ wird durch Holzkohle Au vollständig gefällt, während die entwickelte Menge CO_2 so gering ist, dass ihr zu Folge entsprechend der Gleichung $4AuCl_3 + 6H_2O + C_3 = 2Au_2 + 12HCl + 3CO_2$ nur ein Zwanzigstel des Au hätte reduzirt werden können, so dass die Fällung zum grösseren Theil der physikalischen Wirkung der Kohle zugeschrieben werden muss. Durch Lampenruss wurde nur ein Viertel des gesammten Au niedergeschlagen, dieser wirkt nur chemisch (G. A. König, J. **1882**. 358; Ch. N. **45**. 215; Ch. C. **1882**. 456. 831).

Bei der Filtration von $CaSO_4$ durch Knochenkohle tritt in Folge der vorhandenen NH_3-Salze Zersetzung ein, so dass CaO zurückbleibt und $(NH_4)_2SO_4$ in Lsg. geht. Daneben wird $CaSO_4$ absorbirt, jedoch so locker gebunden, dass er durch H_2O wieder entzogen werden kann (E. F. Anthon, J. **1874**. 2270; D. **213**. 159; Mon. scient. **1874**. 1066).

Beim Mischen faulender organischer Substanzen soll nach Stenhouse (J. **1873**. 217) ein Theil des N durch die Wirkung der Kohle zu NO_2 oder HNO_3 oxydirt werden. Nach C. Stanford (l. c.; Soc. [2] **11**. 14) ist dies nicht der Fall und die Kohle wirkt nur als austrocknendes Mittel.

Der Behauptung, dass die Fähigkeit der Knochenkohle, Kalk zu fällen, auf ihrem Gehalt an CO_2 beruhe und der frisch geglühten Kohle nicht zukomme, weshalb die Kohle zur Aufnahme von CO_2 möglichst der Luft ausgesetzt werden müsste (Anthon, J. **1861**. 919; D. **160**. 304; Ch. C. **1861**. 502) stellt Stammer entgegen, dass im Fabrikbetrieb

die Knochenkohle unmittelbar nach dem Glühen entkalkend wirkt (Stammer, J. **1861**. 920; D. **162**. 62).

Die Erfahrung, dass freier nicht an Säure gebundener und nicht durch Säure ausziehbarer Kalk in die Thierkohle geht, wird von R. Frazer Smith (J. **1876**. 1087; Ch. N. **33**. 100) bestätigt. Diese Kalkmenge erreicht 1 bis 3 %, nach einer Analyse von Wagner sogar 7 %, je nachdem die Kohle den Wiederbelebungsprozess mehr oder weniger oft durchgemacht hat. Die Ansicht Wagner's, dass dieser CaO an organische Säuren gebunden sei, hält Smith nicht für zulässig, weil er durch Lösungsmittel nicht zu entziehen sei. Die Angabe Stammer's, dass diese organischen Ca-Salze in NH_3-Wasser lösl. seien, fand Smith nicht bestätigt. Zur Prüfung, ob Ca als organisches Salz vorhanden sei, wurde eine Kohleprobe vor und nach dem Glühen analysirt, ohne dass indess im zweiten Fall mehr $CaCO_3$ gefunden wurde. Auch die direkte Untersuchung der Kohle auf Fettsäuren ergab deren Anwesenheit nur in Spuren. Smith meint daher, dass der sogen. freie Kalk der Kohle in einer apatitartigen Verbindung von der Zusammensetzung $3Ca_3P_2O_8 + CaO$ vorhanden sei, analog der aus 5 Mol. CaO bestehenden basischen Verbindung, die beim Glühen eines Gemisches von $Ca_2P_2O_8$ mit Kaseïn (Wibel, J. **1874**. 251; B. **1874**. 220; J. pr. [2] **9**. 113) erhalten wird.

Da Zersetzung des neutralen phosphorsauren Kalks durch H_2O in der Kohle nicht stattfindet, insofern sie anhaltend mit H_2O gekocht an dieses hauptsächlich CaO abgibt, so ist es nur die Operation des Glühens, welche die Bildung des basischen Apatits bewirkt (R. Frazer Smith, J. **1876**. 1087; Ch. N. 33. 100).

Durch Behandlung der Knochenkohle mit HCl wird das Entfärbungsvermögen erhöht, doch nicht proportional dem entzogenen Kalk. Da die Kohle nach dem Glühen durch Behandeln mit schwach angesäuertem H_2O (wodurch fast gar kein CaO gelöst wird) ein um ein Zehntel und mehr grösseres Entfärbungsvermögen erhält, so scheint die Entkalkung von geringerer Bedeutung für das Entfärbungsvermögen zu sein, als der Aggregatzustand und die Beschaffenheit der Oberfläche (Stammer, J. **1868**. 959; D. **187**. 64; Ch. C. **1868**. 1002).

Analysen verschiedener Knochenkohlen H. Schulz (D. **188**. 314).

Das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für J, $KMnO_4$ und Fuchsin soll nicht von ihrer Struktur, sondern dem Gehalt an reinem C abhängen und auf diesen bezogen für alle Kohlen gleich sein. Nichtsdestoweniger soll die mit einer Substanz ges. Kohle ihr Absorptionsvermögen für andere Substanzen behalten. Die Knochenkohle wirkt um so rascher, je weniger ihre Struktur durch Behandeln mit Säuren oder Zerkleinern verändert worden ist (R. Brimmeyr, J. **1867**. 938; D. **184**. 515).

Kohle ist nicht der einzige einfache Körper, welcher Flüss. entfärben kann; auch S, As, Fe [aus $Fe(OH)_3$ durch H reduzirt] wirken entfärbend. Die Wirkung scheint bei weitem mehr von dem Zustand der Zertheilung, als von den chemischen Eigenschaften bedingt zu sein. Derselbe Körper kann den einen Farbstoff leicht, den andern kaum wegnehmen. Die Entfärbung ist meist ein physikalischer Vorgang (Filhol, J. **1852**. 322; A. **35**. 206; C. r. **34**. 247; P. A. **36**. 330).

Für die Entfärbung unreiner Alkaloidsalze fand Guthe (J. 1852. 321; J. pr. 55. 474) mit HCl gereinigte, nicht geglühte, noch feuchte Knochenkohle am geeignetsten. Ein Theil dieser Knochenkohle zeigte sich zur Entfernung der Farbstoffe aus einer rohen Morphinlsg. in Alk., Essigsäure, HCl oder H_2SO_4 ebenso wirksam als

4 Thle. Kohle aus frischem Blut,
5 „ „ „ trockenem Blut,
6 „ reine geglühte Knochenkohle,
9 „ rohe Knochenkohle,
15 „ Weinsteinkohle,
28 „ Linden- und Mahagonikohle,
32 „ Erlenkohle,
40 „ Eschenkohle,
42 „ Tannenkohle,
44 „ Kastanienkohle,
45 „ Flieder- und Apfelbaumkohle,
54 „ Buchenkohle,
56 „ Birnbaumkohle,
60 „ Eichenkohle.

Die Lsgn. in H_2O bedürfen zur Entfärbung nur halb so viel Kohle wie die in Weingeist (Guthe, J. pr. 55. 474).

Entfärbungsvermögen verschiedener Kohlenarten.

Kohlensorte 1 g	Entfärbung einer Auflsg. von 0,001 g Indigo	Entfärbung einer Lsg. von 1 Thl. Melasse, 20 Thln. H_2O	Relative Entfärbung von Indigo	Relative Entfärbung von Syrup
	1	1		
Blut, gebrannt mit K_2CO_3	1,6	0,18	50	20
„ „ „ $Ca(CO_3)$	0,57	0,10	18	11
„ „ „ $Ca_3(PO_4)_2$	0,38	0,09	12	10
Leim „ „ K_2CO_3	1,15	0,14	36	15,5
Eiweiss „ „ K_2CO_3	1,08	0,14	34	15,5
Vegetab. Gluten, gebrannt mit K_2CO_3	0,34	0,08	10	8,8
Kohle aus $KC_2H_3O_2$	0,18	0,04	5,6	4,4
„ „ Na_2CO_3, zersetzt durch P	0,38	0,08	12,2	8,8
Ausgebrannter Kienruss	0,128	0,03	4	3,3
Kienruss, gebrannt mit K_2CO_3	0,55	0,09	15,2	10,6
Kohle aus mit HCl behandelten und dann mit K_2CO_3 gebrannten Knochen	1,45	0,18	45	20
Kohle aus Knochen, mit HCl behandelt	0,06	0,115	1,87	1,6
Oel mit $Ca_3(PO_4)_2$ gebrannt	0,064	0,017	2	1,9
Kohle aus Knochen (aus Salmiakfabriken)	0,032	0,009	1	1

(Bussy, B. J. 3. 177; J. Pharm. 1822. 271.)

Frische Knochenkohle, Knochenasche, mit HCl ausgezogene Kohle und mit Zucker oder Leim regenerirte Kohle verhielten sich in ihrem

Absorptionsvermögen gegen Indigschwefelsäure und Indigkarmin (Na-Salz) zu einander wie 100 : 26,8 : 56,6 : 46. Die N-haltige Kohle soll für die Absorption die wirksamste sein (Wallace, J. **1870**. 1202; Am. Chem. **1870**. 139, 184).

Einwirkung von HCl auf Knochenkohle und Steigerung des Entfärbungsvermögens der Kohle durch Behandeln mit verd. Säure Stammer (J. **1867**. 937; D. **187**. 64).

Das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für N-haltige und schleimige Substanzen erlischt nach drei- bis vierstündigem Gebrauch, während dasjenige für Alkalien, Erden und deren Salze eine sechs- bis achtfache Dauer hat, das für Farbstoffe erst nach dreissig- bis vierzigfacher Dauer verschwindet (Leplay und Cuisinier, J. **1862**. 682; C. r. **54**. 270; Inst. **1862**. 60; J. ph. [3] **41**. 210; D. **164**. 60).

Eine Kohle, welche zur Fällung eines Metalls gedient hat und damit ges. ist, schlägt noch andere Metalle nieder, auch wenn dieselben in anderer Reihenfolge aufgegeben werden, als die Metalle sich unter gewöhnlichen Umständen niederschlagen (Weppen, A. **59**. 354).

Kohle, welche mit einem Salz gesättigt ist, vermag bis zu einer gewissen Grenze andere Salze noch aufzunehmen (Bodenbender, Stammer's J. für Zuckerfabr. **1870**. 239).

Eine ges. Kohle kann mehr oder weniger wieder absorptionsfähig gemacht werden dadurch, dass sie durch geeignete Lösungsmittel und durch Gährung von den absorbirten Substanzen wieder befreit und alsdann frisch geglüht wird (Wiederbelebung). Das Absorptionsvermögen für N-haltige Substanzen soll der Kohle durch Dämpfen auf dem Filter wieder gegeben werden können, das für Alkalien durch Auswaschen mit verd. HCl und H_2O, für Farbstoffe durch kochende Alkalilauge (Leplay und Cuisinier, J. **1862**. 682; C. r. **54**. 270; D. **164**. 60).

Die Auskochung der Kohle von Farbstoffen mit Alkalilauge soll nur bei unverhältnissmässig grossem Aufwand an Lauge wirksam sein (J. Renner, J. **1862**. 683; D. **166**. 291).

Eisfeld'scher Prozess zur Wiederbelebung der Knochenkohle, Entziehung des $CaCO_3$ durch HCl und Dämpfen mit NH_3-haltigem Brüdenwasser (Kondensation des eindampfenden Saftes). Die Kohlen werden mit 2 % NH_3-Wasser gekocht, wodurch die aus den Zuckersäften abgelagerten Ca-Salze entfernt werden, ohne dass der Gehalt an Calciumphosphat leidet (H. Eisfeld und C. Thumb, J. **1872**. 1028; D. **206**. 405).

Extraktion des CaO mittelst CO_2 (aus konz. $NaHCO_3$-Lsg. durch Erhitzen entwickelt), direkt und in Lsg. unter 3 bis $3^1/_2$ Atm. Druck auf die Kohlen einwirkend, schont die Struktur der Kohle (G. Krieger, J. **1877**. 1142; D. **226**. 603).

Anwendung von Essigsäure statt HCl zur Wiederbelebung von Knochenkohle Fr. Knapp (J. **1872**. 1027; D. **204**. 422); C. Scheibler (ib.).

Glühen der Knochenkohle mittelst überhitztem Wasserdampf C. Thumb (Stammer's Jahresb. f. Zuckerfabr. **1881**. 162); L. Rahmdohr (l. c. 165).

Ersatz für Thierkohle: Holz mit Kalkphosphat getränkt und verkohlt (Melsens, J. **1874**. 1173; C. r. **79**. 375; Ch. N. **30**. 165; B. **1874**. 1540).

Als Surrogat für Thierkohle zum Entfärben von Flüss. (Weinsäure, Citronensaft) wird Holzkohle empfohlen, die mit einer Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ digerirt wird, so dass sie 7,5 % Thonerde aufnimmt.

Aehnlich wirkt Durchtränken mit einer Lsg. von basisch phosphorsaurem Kalk in HCl, so dass die Kohle 7,5 % des Salzes aufnimmt.

Künstliche Knochenkohle, hergestellt unter Anwendung von Gelatine, die durch Einwirkung von KOH auf Leder und ähnliche Stoffe unter Druck gewonnen und mit der Knochenasche entsprechenden mineralischen Bestandtheilen gemengt wird, worauf die Masse gepresst, getrocknet und calcinirt wird. Das Produkt soll die gewöhnliche Knochenkohle an Wirksamkeit noch übertreffen (Compagnie Th. Pilter, J. **1878**. 1117; B. **1878**. 354; Chem. Ind. **1878**. 162).

Anfertigung poröser, absorbirender Kohle durch Mischen von Holzkohle, Knochenkohle und Sägemehl mit Theer und Asphalt, Pressen in Formen und schwaches Glühen, unter einer Decke von Sand und Kohlenstaub (Bl. [2] **8**. 453; D. **185**. 20).

Zur Herstellung plastischer Kohlefilter: 60 Thle. Koks, 20 Thle. Thierkohle, 10 Thle. Holzkohle und 20 Thle. Pfeifenthon, oder 10 Thle. Kokes, 30 Thle. Thierkohle, 20 Thle. Holzkohle und 40 Thle. kurzfaserigen Asbest, werden gepulvert, gemischt und mit nahezu der gleichen Menge Melasse zu einem plastischen Teig angemacht, daraus die Filter geformt, an der Luft getrocknet und bei Luftabschluss gebrannt. Die langsam abgekühlten Filter werden mit HCl und H_2O von Asche befreit (v. Kletzinsky, J. **1873**; D. **209**. 396).

Künstliche Thierkohle durch Tränken von Bimstein mit Blut und Glühen unter Luftabschluss (Gawalowsky, J. **1874**. 1172; D. **214**. 258).

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Von den (in „Verbindungsformen von C") angeführten Verbindungen von C sind die Kohlenwasserstoffe, sowohl hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Entwickelung der Chemie, wie auch in Bezug auf die Zahl der thatsächlich bekannten Verbindungen (Isomerien etc.) besonders bemerkenswerth.

Schon die erste Entdeckung von Kohlenwasserstoff führte auf das Studium der Anfangsglieder zweier verschiedener Kohlenwasserstoffreihen (siehe Verbindungsformen von C, vergl. auch CH_4 und C_2H_4 Geschichtliches).

Die Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe lässt sich auf künstlichem Wege erhalten. Ausserdem finden sich aber zahllose derartige Verbindungen in der Natur. Sie sind hier Produkte des pflanzlichen und thierischen Lebens, oder vielleicht auch Einwirkungsprodukte hoher T. und von Wasserdampf auf C-haltige Metallverbindungen im Innern der Erde (Mendelejeff). Sie entstehen durch trockene Dest. von Pflanzen- und Thierstoffen. In grossen Quantitäten finden sie sich als Begleiter der Kohlenlager und Bestandtheile der Kohle weit auf der Erde verbreitet, oder in Form von Petroleum und fossiler Harze. Petroleum (Erdöl, Steinöl, Bergöl) findet sich in sedimentären

Gesteinen, öfters in Gesellschaft anderer bituminöser Stoffe: Vorkommnisse: Baku, Rangoon (Hinterindien), Galizien, New York, Pennsylvanien (Oil city), Ohio.

Von Synthesen sind folgende zu nennen: 1. Beim Ueberleiten von H_2S und CS_2-Dämpfen über glühendes Cu bilden sich CH_4, C_2H_4 etc. — 2. Aus den C-Verbindungen der Metalle (K, Na, Ca, Fe etc.) durch Zersetzung mit H_2O oder Säuren (meist C_2H_2 und andere ungesättigte). Von Synthesen, welche ihren Ausgangspunkt von bereits bestehenden organischen Verbindungen nehmen, sind zu erwähnen: 1. Zersetzung der Zinkalkyle durch H_2O oder der Quecksilberalkyle durch Säuren: $Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH_2)$; $Hg(C_2H_5)_2 + 2HCl = 2C_2H_6 + HgCl_2$. — 2. Reduktion der Halogenalkyle, besonders der Jodide durch Zn und HCl oder andere Reduktionsmittel (HJ): $2C_2H_5J + 2Zn + 2HCl = 2C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnCl_2$. — 3. Viele Karbonsäuren geben bei der trockenen Dest. unter Austritt von CO_2 namentlich beim Erhitzen mit einem Ueberschuss einer starken Base (KOH, Natronkalk) Kohlenwasserstoffe: $CH_3.COOH + CaO = CaCO_3 + CH_4$. Von Synthesen bei gleichzeitiger Vergrösserung des C-Kernes sind zu nennen: 1. Einwirkung von Zn, Ag, K, Na auf Halogenalkyle: $2CH_3J + Ag_2 = 2AgJ + C_2H_6$. — 2. Umsetzung einer Metallverbindung eines Alkoholradikals mit Halogenalkyl: $Zn(C_2H_5)_2 + 2CH_3J = 2C_3H_8 + ZnJ_2$. — 3. Bei der Elektrolyse von Salzlsgn. einbasischer organischer Säuren bilden sich kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe: $2CH_3.COOK + HOH = C_2H_6 + CO_2 + K_2CO_3 + H_2$. Der Kohlenwasserstoff und CO_2 treten hierbei an dem +, H an dem —Pol auf. Bei Salzen mehrbasischer Säuren können unges. Kohlenwasserstoffe auftreten: $C_2H_2(COOK)_2 + HOH = C_2H_2 + CO_2 + K_2CO_3 + H_2$. — 4. Kondensation durch Abspaltung von HCl zwischen organischen Chloriden und niederen Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung von Al_2Cl_6, Zn-Staub und ähnlichem. — 5. Häufig und erfolgreich ist die Kondensation durch H_2O-Abspaltung zwischen O-Verbindungen und Kohlenwasserstoffen mit Hülfe H_2O anziehender Mittel.

Die Kohlenwasserstoffe sind theils gasförmige, theils flüss., theils feste und dann meist krystallisirbare Körper von den verschiedensten S. und Sied. Der Grad der Flüchtigkeit ist bedingt durch die Grösse des MG. und durch das atomistische Verhältniss von C und H, sowie durch die Struktur der Verbindung. Es lassen sich hierbei Regelmässigkeiten auffinden (Siedepunkts- etc. Regelmässigkeiten vergl. Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893).

Die hauptsächlich bekannten und näher untersuchten Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Reihen, nebst ihren wichtigsten physikalischen Konstanten (S. und Sied.) sind:

1. Methanreihe.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2+2} (Paraffine).

Name	Formel	Sied.	S.	SG. der flüss. beim S.
Methan	CH_4	ca.—160°	—	—
Aethan	C_2H_6	gasf.	—	—
Propan	C_3H_8	— 17	—	—
Butan	C_4H_{10}	+ 1	—	0,600
Pentan	C_5H_{12}	30	—	0,626
Hexan	C_6H_{14}	69	—	0,664
Heptan	C_7H_{16}	97,5	—	0,699
Octan	C_8H_{18}	125	—	0,703
Nonan	C_9H_{20}	136	—51	0,7330
Dekan	$C_{10}H_{22}$	158	32	0,7456
Endekan	$C_{11}H_{24}$	182	26,5	0,7745
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	198	12	0,773
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	216	6,2	0,775
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	238	+4,5	0,775
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	258	10	0,775
Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	288	18	0,775
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	303	22,5	0,776
Octadekan	$C_{18}H_{38}$	317	28	0,776
Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	330	32	0,777
Eikosan	$C_{20}H_{42}$	205 bei 15 mm	36,7	0,777
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	215 „	40,4	0,778
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	224 „	44,4	0,778
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	234 „	47,7	0,778
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	243 „	51,1	0,778
Heptakosan	$C_{27}H_{56}$	270 „	59,5	0,779
Hentriakontan	$C_{31}H_{64}$	302 „	68,1	0,780
Pentatriakontan	$C_{35}H_{72}$	331 „	74,7	0,781

2. Aethylenreihe.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (Olefine, Olene, Alkylene) mit einer unges. (doppelten) Bindung, vermöge deren sie leicht zwei Halogenatome addiren und dadurch in ges. Verbindungen übergehen.

Name	Formel	Sied.	S.
Aethylen	C_2H_4	—105	—
Propylen	C_3H_6	— 18	—
Butylen	C_4H_8	+ 3	—
Amylen	C_5H_{10}	35	—
Hexylen	C_6H_{12}	69	—
Heptylen	C_7H_{14}	95	—
Octylen	C_8H_{16}	104	—
Nonylen	C_9H_{18}	140	—
Dekatylen	$C_{10}H_{20}$	160	—
Endekatylen	$C_{11}H_{22}$	195	—
Dodekatylen	$C_{12}H_{24}$	216	—31,5
Dekatritylen	$C_{13}H_{26}$	235	—12
Dekatetratylen	$C_{14}H_{28}$	127 bei 15 mm	+4
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275	—
Dekaoctatylen	$C_{18}H_{36}$	179 bei 15 mm	18
Ceroten	$C_{27}H_{55}$	—	58
Melen	$C_{30}H_{60}$	375	62

3. Acetylenreihe.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Dieselben zerfallen a) in eigentliche Homologe des Acetylens (eine dreifache Bindung enthaltend); b) in solche mit 3 oder 4 C-Atomen zweimal in doppelter Bindung.

Name	Formel	Name	Formel
Acetylen . . .	C_2H_2	Valerylen . . .	C_5H_8
Allylen	C_3H_4	Diallyl	C_6H_{10}
Crotonylen . .	C_4H_6	Oenanthylen . .	C_7H_{12}

Besonders charakteristisch für die wahren Acetylene ist ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lsg. von Ag- oder Cu_2O-Salzen feste (explosible) kryst. Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit HCl die Acetylene wieder regenerirt werden.

4. Noch wasserstoffärmere Reihen sind: C_nH_{2n-4}; C_nH_{2n-6}.

5. Besondere Bedeutung hat die Reihe des ringförmig geschlossenen Benzols C_6H_6, dessen Konstitution durch die Formel

```
          H
          |
          C
        /   \\
   H—C       C—H
     ‖       |
   H—C       C—H
        \   //
          C
          |
          H
```

dargestellt wird.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht als Kondensationsprodukt bei höherer T. Er ist die Grundsubstanz der aromatischen Körper.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Anfangsglieder der homologen Reihen (CH_4 Methan, C_2H_6 Aethan, C_2H_4 Aethylen und C_2H_2 Acetylen) besprochen werden.

Methan.

Grubengas, Sumpfgas, Marschgas, Methylwasserstoff, Formen.

CH_4; MG. 15,97; 100 Thle. enthalten 74,95 C, 25,05 H.

Geschichtliches. Plinius erwähnt die brennbaren, luftförmigen Effluvien in verschiedenen Gegenden der Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indess diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600. Im 17. und 18. Jahrh. werden viele Explosionen

in Bergwerken und Kohlengruben gemeldet, ohne dass indess über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmte Ansicht aufgestellt wurde. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indess auf eine bestimmte Weise seine Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta (Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi 1776). Den ersten Anlass, die verschiedenen entzündlichen Luftarten von H zu unterscheiden, gab die Beobachtung Volta's, dass einige bei ihrer Verbrennung CO_2 bilden, und dass das aus Metall und Säure gewonnene entzündliche Gas (H) zu seiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpfluft das Doppelte, das durch Dest. von Oel erhaltene Gas etwa das Vierfache seines Vol. an O erfordere.

Die Unterscheidung aber der Kohlenwasserstoffe unter einander bezw. die Erkennung des Methans machte der Forschung ungewöhnliche Schwierigkeiten. Zunächst war es das Aethylen (vergl. das.), welches in Folge seiner Verbindung mit Cl sich als ein wohl charakterisirter Körper — „kohlenhaltiges öliges Wasserstoffgas“ — darbot. Von ihm unterschied man das „Kohlenwasserstoffgas“, dessen Natur und Zusammensetzung jedoch sehr schwer zu ergründen war, und das sogar durch Cruickshank (1801, Gilb. A. 9. 103) erst von dem eben entdeckten CO noch besonders unterschieden werden musste. Cruickshank stellt fest, dass die reinen Arten des Kohlenwasserstoffgases, insbesondere auch die Sumpfluft, keinen O enthalten. Inzwischen hatte Murdoch die Leuchtgasbereitung durch Dest. der Steinkohlen erfunden, und W. Henry (1806, Gilb. A. 22. 58) untersuchte das dabei entstehende Gasgemisch. In den Dest.-Gasen aus Kohle, Eichenholz, Torf, Steinkohle, Lampenöl, Wachs fand er: „reines Wasserstoffgas, gasförmiges Kohlenstoffoxyd, ölerzeugendes Gas und Kohlenwasserstoffgas“, und letzteres gleich zusammengesetzt wie die Sumpfluft nach der Analyse von Cruickshank und Dalton.

Nichtsdestoweniger kommt im Anschluss an Saussure (1808, Gilb. A. 29. 268) noch Berthollet (1810, Gilb. A. 34. 390, 417) zu dem Schluss: „dass alle Gasarten, welche man bisher mit dem Namen Kohlenwasserstoffgas (Hydrogènes carburés) bezeichnet hat, für oxydirte Kohlenwasserstoffgase (O-haltig) zu nehmen sind, wie das schon Murray vermuthet hatte.“ — Thomson führt als die seiner Zeit bekannten brennbaren Gasarten aus Pflanzenkörpern auf: 1. das gasförmige Kohlenstoffoxyd, 2. das Kohlenwasserstoffgas, welches in warmer Witterung aus Sümpfen emporsteigt, 3. das ölerzeugende Gas, und fügt als eine vierte Art von brennbarem Gas das oxygenirte Kohlenwasserstoffgas aus Torf hinzu. — Henry's Ansicht wurde indess durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht.

Die künstliche Darstellung des Methans führte 1840 Dumas (A. 33. 181) durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Baryt aus.

Vorkommen. 1. Findet sich im Schlamm der Sümpfe (Sumpfgas), beim Aufrühren mit viel CO_2 und wenig N gemengt emporsteigend und sich unter Umständen entzündend (W. Henry).

2. In Bergwerken (Grubengas, Pitgas) (Davy).

CH_4 entströmt in den Steinkohlengruben von Bexbach so konstant, dass man es zur Beleuchtung eines Stollens benutzen konnte

(F. Keller, J. **1854**. 891; A. **92**. 74; J. pr. **64**. 128). In Erzminen hat man Gasexplosionen, welche den schlagenden Wettern der Kohlenbergwerke gleichen, beobachtet, so in dem Eisenrogenstein von Gundershoffen und Winkel, in einem Kupferbergwerke von Giromagny, welche auf CH_4 zurückzuführen sind (Daubrée, J. **1847/48**. 1250; A. Min. [4] **14**. 33; J. pr. **43**. 398). Ebenso im Erzbergwerke Mathias-Büttner-Grundelgrube bei Felsö-Slovinka (Fr. Schneider, J. **1847/48**. 1251; J. Min. **1849**. 331). In den Kalibergwerken von Stassfurt entweicht neben H, N, O auch CH_4 (Reichhardt, A. P. **103**. 347; J. **1860**. 830; H. Precht, B. **12**. 557a). Durch Auflösen von Carnallit wird ebenfalls ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas frei (Bischoff, Die Steinsalzbergwerke bei Stassfurt S. 31).

Zwei Gasproben aus den bunten Salzen (Carnallit, Tachyhydrit) im Salzbergwerk Stassfurt enthielten:

	I.		II.	
CH_4 . .	8,26	Vol.-%	8,46	Vol.-%
H . . .	2,48	„	3,07	„
N . . .	68,33	„	70,77	„
O . . .	20,93	„	17,70	„

(Reichhardt, J. **1860**. 830; A. P. **103**. 346).

Eine Zusammenstellung älterer Beobachtungen über brennbare Gase in Steinsalzlagern P. A. **18**. 602.

Knistersalz in Wieliczka entwickelt beim Lösen in H_2O nahezu reines CH_4. Analyse: N 10,35, CO_2 2,00, O 2,98, CH_4 84,60 Vol.-%. (Bunsen, P. A. **33**. 251).

In einem Gase, das aus einer Spalte in dem Steinsalz von Wieliczka entwich, fand sich nach Abzug der beigemengten Luft: N 43,76, CO_2 3,06, CH_4 53,18 % (Pebal, A. **116**. 27).

Ersetzt man die gewöhnlichen Flammen der Grubenlampen durch H-Flammen, so lässt sich die Anwesenheit von CH_4 in der Luft nachweisen (Mallard und le Chatalier, B. **12**. 1213a; C. r. **38**. 14).

3. Entströmt in fast reinem Zustande an verschiedenen Orten der Erde (Gasquellen).

Die Gase, welche im nördlichen Persien und Kaukasien der Erde entströmen, so die Gasquellen der Halbinsel von Apscheron, die brennbaren Gase von den Halbinseln von Kertsch und von Taman und zwar vom Erdölberg südlich von Titarofka, die Gasquellen nordöstlich von Jenikale, von dem Schlammvulkan von Boulganak, von dem Centralkratér der Selonaia Gora etc. enthalten 92 bis 97 Vol.-% CH_4 (Abich, J. **1855**. 1003; Petersb. Acad. Bull. **14**. 49). Bei Charlemont in Staffordshire entströmt ein brennbares Gas der Erde, das nach Howard (J. **1849**. 790; Inst. **1849**. 406; Ch. G. **1849**. 409) in 1000 Vol. enthielt 996 Vol. CH_4, 3 Vol. CO_2 und 1 Vol. Wasserdampf und N. SG. 0,56126. — Ein ähnliches Gas entströmt einer Gasquelle bei Châtillon im Arvethal (Savoyen) (Frezin, J. **1855**. 1003; C. r. **41**. 410; J. pr. **66**. 470). Die Gase der brennenden Quellen von St. Barthélemy sind fast reines CH_4 (Raoult, B. **3**. 572).

4. Neben anderen Gasen kommt CH_4 mit dem H_2O verschiedener Quellen zu Tage, so in den Gasen der Kaiserquelle, Corneliusquelle,

Rosenquelle und Quirinusquelle von Aachen (Liebig, J. **1851**. 650; A. **79**. 94), in der Adelheidsquelle zu Heilbrunn in Oberbayern (Pettenkofer, J. **1851**. 653; A. **77**. 183), in den Quellen der Herkulesbäder im Banat und in den Quellen im Csernathale bei Mehadia (Orsova) (Ragsky, J. **1851**. 656), im Herkulesbad bei Petersdorf (Wien) (Ragsky, J. **1853**. 896).

5. Die Gase aus verschiedenen Fumarolen in Italien sind ebenfalls CH_4-haltig, oft bestehen sie aus fast reinem CH_4, oft enthalten sie vorwiegend CO_2. Hierher gehören die Gase des Schwefelwassers von Santa Venerina bei Aci-Reale, vom Macaluba bei Girgenti, aus einem H_2O im Val-Corrente bei Paterno, aus der Acqua Rossa bei Paterno, aus dem See von Palici etc. (St. Claire-Deville und Leblanc, J. **1857**; A. ch. [3] **52**. 5). Die Gase der Borsäurefumarolen in Toskana enthalten CH_4 (St. Claire-Deville und Leblanc, J. **1858**. 790; C. r. **47**. 317).

Auch die Exhalationen der Schlammvulkane enthalten CH_4. Nach Acosta (J. **1851**. 857; A. ch. [3] **34**. 89) ist das von den Schlammvulkanen von Turbaco (Neu-Granada) ausgehauchte Gas nicht, wie man seit Humboldt annahm, N, sondern CH_4. Vergl. H. Karsten (J. **1852**. 906) über dieselbe Erscheinung, sowie daselbst über die Exhalationen der Quelle Totumo und des „Volcan de Zamba" bei Carthagena. Ueber das Gas des Vulkanes Turbaco vergl. ferner Boussingault (J. **1853**. 896; C. r. **36**). Dasselbe besteht hiernach aus H, nicht aus CH_4. Entstehung der Schlammvulkane durch Gährung von Cellulose vergl. unten Bildung von CH_4 1. durch Gährung etc.

6. In den Respirationsprodukten der Thiere (Schaf, Kalb) findet sich CH_4 (Reiset und Regnault, J. **1849**. 514; Reiset, J. **1863**. 637; A. ch. [3] **69**. 129; Pettenkofer, B. **1862**. 563; Spl. **2**. 31; Fresenius, F. **1**. 496). CH_4 findet sich im Thiermagen (H. Tappeiner, J. **1884**. 1517), in den Darmgasen des Menschen (Ruge, J. **1862**. 1128).

Bildung. 1. Bei der Fäulniss und Gährung organischer Stoffe. Cellulose wird durch die Fermente des Kloakenschlamms in CO_2 und CH_4 verwandelt (Popoff, J. **1875**. 821; Hoppe-Seyler, J. **1883**. 1501; B. **1883**. 122). In grossem Masse erfolgt die Cellulosegährung an der Erdoberfläche, da das organische Ferment sich in jedem Schlamme, der organische Stoffe enthält (Acker-, Wiesen-, Walderde), vorfindet, stellenweise (Modena, Parma, Sicilien) zur Bildung der Schlammvulkane führend (Hoppe-Seyler, J. **1883**. 1501; B. **1883**. 122; J. **1886**. 1873; Z. physiol. Ch. **10**. 201 bis 401). Bildet sich durch Gährung im Schlamme der Teiche, Sümpfe und Kloaken (H. Tappeiner, B. **16**. 1742b). Aus Stalldünger durch Gährung (P. Dehérain, J. **1884**. 1763; C. r. **98**. 377). Essigsäure kann durch Gährung in CH_4 und CO_2 zerfallen (Pouritz, B. **21** c. 304; Hoppe-Seyler, Z. physiol. Ch. **11**. 561). Ebenso Calciumacetat. Bei der Gährung von Milchzucker (Baginsky, Z. physiol. Ch. **12**. 457).

2. Durch trockene Dest. von Kohle (Leuchtgas), Holz, Petroleum und anderen organischen Körpern; bei der Dest. von Buchenholz (F. Fischer, J. **1880**. 1064; D. **238**. 55); bei der Zersetzung organischer Substanzen in der Glühhitze. Bildet sich aus Aethylen bei Rothglühhitze (Magnus, J. **1853**. 525; P. A. **90**. 1; Marchand, J. pr.

26. [1842] 478; Berthelot, J. **1860**. 426; J. **1866**. 518; J. **1868**. 332; Norton und Noyes, J. **1886**. 573; Day, J. **1886**. 574. CH_3CHO zerfällt mit H bei dunkler Rothglut in CO und CH_4 (Berthelot, B. 7b. 1648).

3. Bildung aus organischen Körpern unter dem Einflusse des elektrischen Funkens (P. Truchot, J. **1877**. 320; C. r. **84**. 714). Bildet sich aus Essigsäure in Folge des dielektrischen Zustandes (P. und A. Thénard, J. **1873**. 118; C. r. **76**. 517, 983, 1048). Aus Aethyläther durch den Induktionsfunken (N. v. Klobulow, J. **1886**. 280; J. pr. [2] **34**. 124).

4. Durch trockene Dest. organischer Stoffe bei Gegenwart von CaO, NaOH, $ZnCl_2$ etc. Bildet sich durch Erhitzen von $NaC_2H_3O_2$ mit NaOH nach: $NaC_2H_3O_2 + NaOH = CH_4 + Na_2CO_3$ (vergl. Darstellung), beim Glühen von $NaC_2H_3O_2$ mit calcinirter Soda und $Ca(OH)_2$ (Schorlemmer, Ch. N. **29**. 7), beim Glühen von Acetaten mit Baryt (Dumas, A. **33**. 181), beim Ueberleiten von CH_3Cl über erh. Kali- oder Natronkalk (L. Meyer, J. **1886**. 498; A. **139**. 282), bei der trockenen Dest. von Baryumformiat, vermischt mit C_2H_4, C_3H_6 etc. (Berthelot, J. **1857**. 426). Aus Kampher neben Benzol und Toluol bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ (J. de Montgolfier, J. **1878**. 647; A. ch. [5] **14**. 5).

5. Aus den Cl-, Br-, J-Derivaten von CH_4 erhält man CH_4 durch Austausch des Cl gegen H. Aus Jodmethyl, durch Behandlung mit ZnCu bei Gegenwart von C_2H_5OH bei 40° nach: $CH_3J + C_2H_6O + ZnCu = CH_4 + Zn(OC_2H_5)J + Cu$ (Gladstone und Tribe, J. **1884**. 516). Aus Chloroform, in Alk. gelöst, durch Reduktion mittelst Zn-Staub nach: $2HCCl_3 + 3H_2O + 3Zn_2 = 2CH_4 + 3ZnO + 3ZnCl_2$ (Sabanejeff, J. **1876**. 322; B. **1876**. 1810). Aus $CHCl_3$ in alkoholischer Lsg. durch Kaliumamalgam (Regnault). Aus CCl_4 durch „umgekehrte Substitution“ (Berthelot, J. **1857**. 267; A. ch. [3] **51**. 48; J. pr. **71**. 431). Aus Methylalkohol durch Zn-Staub (W. Jahn, J. **1880**. 390; M. **1**. 398 bis 675). Aus Acetaldehyd und Aceton durch Reduktion mit H (Berthelot, J. **1867**. 344).

6. Durch Synthese. CH_4 bildet sich beim Ueberleiten einer Mischung von CS_2 mit H_2S oder H_2O oder PH_3 über Cu bei Dunkelrothglühhitze (Berthelot, J. **1856**. 422; C. r. **43**. 236; A. **100**. 122; J. pr. **70**. 253). Wird antimonwasserstoffhaltiger H durch kühl gehaltenen CS_2 und dann durch eine stark glühende Porzellan- oder Glasröhre geleitet, so setzt sich am Anfang der Röhre Schwefelantimon, am anderen Ende derselben etwas S und eine Spur Kohle ab, das aufgesammelte Gas besteht dann aus H_2S-freiem H und etwas unzersetztem CS_2, sowie aus CH_4 (J. **1856**. 422; Schiel, **1857**. 211; A. **104**. 223; J. pr. **73**. 189). Erh. man trockenes PH_4J im zugeschmolzenen Rohr mit CS_2 auf 120 bis 140°, so bildet sich CH_4 nach: $CS_2 + H_8 = CH_4 + 2H_2S$ (H. Jahn, B. **13**. 127a, 614a; vergl. auch Drechsel, J. pr. [2] **10**). Bildet sich beim Hindurchschlagen des Induktionsfunkens durch ein Gemenge von CO und H nach: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ (Brodie, A. **169**. 270; J. **1873**. 307; B. **6**. 573a). Allgemeine Synthese von Kohlenwasserstoffen vergl. Berthelot (J. **1858**. 215; A. ch. [3] **53**. 69; A. **108**. 188; J. pr. **74**. 499).

Darstellung. Man glüht 2 Thle. kryst. Natriumacetat mit 2 Thln. NaOH und 3 Thln. gebranntem pulverigem Kalk: $NaC_2H_3O_2$

$+ NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$ (Schorlemmer, Ch. N. **29.** 7, vergl. auch Ch. A. Brinley, J. **1872.** 296). Zweckmässig wendet man statt Kalk direkt 5 bis 8 Thle. fertigen Natronkalk an. Ganz reines CH_4 erhält man beim Glühen von Acetaten mit Baryt (Dumas, A. **33.** 181) oder beim Zerlegen der Metallmethylverbindungen durch H_2O oder Säure, z. B. $NaCH_3$, $Zn(CH_3)_2$, $Hg(CH_3)_2$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas. SG. 0,55297 (Landolt und Börnstein 77). SG. des flüss. bei —164° und 736 mm Druck 0,4148 (Olszewsky, J. **1886.** 66; P. A. [2] Beibl. **10.** 686; J. **1887.** 72). Zeigt bei einem Druck von 180 Atm. und 7° bei plötzlichem Nachlassen des Druckes Nebelbildung (Cailletet, C. r. **85.** 1016; J. **1877.** 221). Verflüssigung unter

56,8	52,5	24,9	16,4	6,7	1 Atm.
—73,5 krit. Punkt	—75,9	—98,2	—113,4	—130,9	—155 bis 160°

(Wroblewsky, J. **1884.** 196; C. r. **99.** 136, 137; J. Dewar, J. **1884.** 325; Cailletet, J. **1884.** 330; J. **1888.** 117).

Krit. T. —99,5° (J. Dewar, J. **1885.** 60; Ch. N. **51.** 27; vergl. über Verflüssigung ferner: Wroblewsky, J. **1885.** 137; A. W. [2] **90.** 667; Cailletet, J. **1885.** 147).

Verflüssigung:

54,9	49,0	40,0	26,3	21,4	11,0	6,2	2,24	1,0 Atm.	80 mm Hg	5 mm Hg
—81,8 krit. T.	—85,4	—93,3	—105,8	—110,6	—126,8	—138,5	—153,8	—164,0	—185,8	—201,5

Unter 80 mm Hg Druck beginnt die Flüss. zu erstarren und geht durch Drucknachlass in eine schneeige Masse über (Olszewski, J. **1885.** 144; C. r. **100.** 940; M. **6.** 493).

Verbrennungs- und Bildungswärme: 2137 K (Dulong, C. r. **7.** 871. 1838); 1776 K (Grassi, J. ph. [3] **8.** 1845); 2108 K (Andrews, Phil. Mag. [3] **32.** 321. 1848); 2090 K (Favre und Silbermann, A. ch. [3] **34.** 426. 1852); 2119 K (Thomson, Thermochem. Unters. **2.** 94; J. **1885.** 182; J. **1872.** 67; B. **1873.** 1553); 2135 K (Berthelot, A. ch. [5] **23.** 178. 1881; J. **1880.** 123). Die fünf ersten Werthe sind durch freie Verbrennung erhalten, der sechste durch Detonation in einem geschlossenen Gefäss, derselbe ist aber auf konstanten Druck reduzirt. Unter Benutzung des Werthes von Thomson erhält man aus der Gleichung: $CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O + 2119$ K die Bildungswärme: $C + 4H = 192$ K (Ostwald, Lehrb. II. **1.** 174).

Spez. Wärme, bezogen auf gleiche Gewichte, 0,5929, bezogen auf gleiche Vol. 0,3277 (Regnault, J. **1853.** 79; C. r. **36.** 676; P. A. **89.** 335; A. **88.** 184; J. **1863.** 77). Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Vol.: k = 1,3160 (P. A. Müller, J. **1883.** 137; P. A. **18.** 94).

Diffusionskoeffizienten gegen H: H—CH_4 0,225 qm/Stunde, H—CH_4 0,625 qcm/Sekunde (A. v. Obermayer, J. **1883.** 102; A. W. [2] **87.** 188).

Transpirationskoeffizient 0,555, zwischen 10 bis 20°, Reibungskoeffizient 0,000120 zwischen 10 bis 20° (O. F. Meyer, J. **1871.** 45; P. A. **143.** 14; O. F. Meyer und Springmühl, J. **1873.** 14; P. A. **148.** 526).

Brechungsindex. Mittlerer: 1,000449; für die Linie C: 1,000412; E: 1,000471; G: 1,000502. Dispersionsvermögen: $\Delta = \frac{n_g - n_e}{n_e - 1} = 0,1910$ (Croullebois, J. **1868**. 122; C. r. **67**. 692; J. **1870**. 170; A. ch. [4] **20**. 136). Refraktion gegen Luft 1,51 (Mascart, J. **1878**. 165; C. r. **86**. 1182). Spectrum: A. Wüllner (J. **1871**. 163, 165; P. A. **144**. 481). Dielektricitätskonstante: $\sqrt{D} = 1,000472$ (Boltzmann, J. **1874**. 141, 143), 1,000476 (Klemencic (J. **1885**. 227; A. W. [2] **97**. 712). Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, bezogen auf CS_2 0,00044 (A. Kundt und Röntgen, J. **1880**. 178; P. A. [2] **10**. 257). Leuchtkraft: L. T. Wright (J. **1885**. 2166; B. **18**. 265c).

Entflammungs-T. einer Mischung von CH_4 und Luft 790°, einer Mischung von CH_4 und O 600 bis 660° (Mallard und Le Chatelier, J. **1880**. 138; C. r. **91**. 825; J. **1883**. 151; Bl. [2] **39**. 2). Druck bei der Explosion: $2CH_4 + 4O_2 = 16,34$ Atm. (Berthelot und Vieille, J. **1884**. 90; J. **1885**. 177, 178; A. ch. [6] **4**. 13).

Absorptionskoeffizient α für Wasser:

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	6,2°	0,04742	0,04757	−0,00015
2	9,4	0,04451	0,04430	+0,00021
3	12,5	0,04126	0,04134	−0,00008
4	18,7	0,03586	0,03600	−0,00014
5	25,6	0,03121	0,03100	+0,00021

$$\alpha = 0,05449 - 0,0011807\,t + 0,000010278\,t^2.$$

Nach dieser Gleichung ist die folgende Tabelle berechnet:

0 C.°	Koeffizient	Δ	0 C.°	Koeffizient	Δ
0	0,05449		10	0,04372	
		0,00117			0,00097
1	0,05332		11	0,04275	
		0,00115			0,00095
2	0,05217		12	0,04180	
		0,00113			0,00092
3	0,05104		13	0,04088	
		0,00111			0,00091
4	0,04993		14	0,03997	
		0,00108			0,00088
5	0,04885		15	0,03909	
		0,00107			0,00086
6	0,04778		16	0,03823	
		0,00104			0,00084
7	0,04674		17	0,03739	
		0,00103			0,00082
8	0,04571		18	0,03657	
		0,00101			0,00080
9	0,04470		19	0,03577	
		0,00098			0,00078
10	0,04372		20	0,03499	

Bunsen, J. **1855**. 278; A. **93**. 1; Gasom. Methode).

Absorptionskoeffizient für Alkohol:

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	2,0°	0,51721	0,51691	−0,00030
2	6,4	0,50382	0,50483	+0,00101
3	11,0	0,49264	0,4978	−0,00014
4	15,0	0,48255	0,48280	+0,00025
5	19,0	0,47290	0,47327	+0,00037
6	23,5	0,46290	0,46309	+0,00019

$$\alpha = 0,522586 - 0,0028655\,t + 0,0000142\,t^2.$$

Nach dieser Gleichung ist die folgende Tabelle berechnet:

0 C°	Koeffizient	Δ	0 C°	Koeffizient	Δ
0	0,52259	0,00286	12	0,49024	0,00251
1	0,51973	0,00282	13	0,48773	0,00248
2	0,51691	0,00279	14	0,48525	0,00245
3	0,51412	0,00277	15	0,48280	0,00243
4	0,51135	0,00274	16	0,48037	0,00239
5	0,50861	0,00271	17	0,47798	0,00237
6	0,50590	0,00268	18	0,47561	0,00234
7	0,50322	0,00265	19	0,47327	0,00231
8	0,50057	0,00262	20	0,47096	0,00229
9	0,49795	0,00260	21	0,46867	0,00225
10	0,49535	0,00257	22	0,46642	0,00223
11	0,49278	0,00254	23	0,46419	0,00220
12	0,49024		24	0,46199	0,00217
			25	0,45982	

(Carius, J. **1855**. 279: A. **94**. 129).

Absorption durch Kohle Smith (J. **1863**. 89; J. **1868**. 46; Ch. N. **18**. 121).

Chemisches Verhalten. CH_4 ist bei hoher T. sehr beständig. Zerfällt, wiederholt durch ein glühendes Rohr geleitet, in C und H. Bildet, durch ein Porzellanrohr bei Hellrothglut geleitet, Acetylen und andere (höhere) Produkte (Berthelot, J. **1866**. 518; C. r. **62**. 905, 947). Glühender Palladiumdraht veranlasst Dissociation in C und H (J. Coquillon, J. **1877**. 361; C. r. **84**. 1503). Verhalten gegen elektrisches Glühen, Lichtbogen etc. H. Buff und A. W. Hofmann (J. **1860**; A. **183**. 129); gegen den Induktionsfunken Berthelot (J. **1862**. 437; A. **123**. 207; J. **1868**. 326; C. r. **67**. 1188; J. **1876**. 165; Bl. [2] **26**. 101). Bildet in statu nascendi unter Austritt von H mit sich selbst höhere Kohlenwasserstoffe (Berthelot, J. **1868**. 325; C. r. **67**. 233).

Verbrennt mit O nach: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ mit blasser Flamme. Bildet mit Luft ein explosives Gemenge (schlagende Wetter

in Bergwerken). Ueber das Verhältniss zwischen Luft und CH_4 zur Erzeugung explodirender Gemenge Berthelot (J. **1876.** 213; C. r. **82.** 441, 480), Faye (C. r. **82.** 504), Buisson (C. r. **92.** 504), J. J. Coquillon (J. **1876.** 325; C. r. **83.** 709). Mit dem dreifachen Vol. O gemischt und auf den Druck von 160 mm gebracht, wird CH_4 durch den elektrischen Funken nicht entzündet (J. W. Thomas, B. **32.** 498a). CH_4 mit O über Pd geleitet, gibt bei 100° keine Verbrennung, dieselbe beginnt bei ca. 200° (W. Hempel, B. **12.** 1006a). Beim Ueberleiten eines Gemisches von H, CH_4, CO und O über auf 177° erh. Pt kann CO und H durch Verbrennung entfernt werden. In einem Gemische von H, CH_4, CO und Luft verbrennt, auch wenn O im Ueberschuss vorhanden ist, bei gewöhnlicher T. und bei äusserer T. von 100° beim Ueberleiten über Pd nur H, während CH_4 unangegriffen bleibt (W. Hempel, B. **12.** 1006a). Zur Verbrennung des CH_4 mit Luft kann auch ein elektrisch glühender Pt-Draht verwandt werden (C. Winkler, B. **22.** 509c; F. **28.** 269).

Mit Luft über eine galvanisch glühende Platinspirale geleitet, bildet sich Ameisensäure (J. J. Coquillon, J. **1873.** 300; C. r. **77.** 444).

Ozon wirkt bei gewöhnlicher T. nicht ein (A. Houzeau und A. Renard, J. **1873.** 319; C. r. **76.** 572; A. **170.** 123). Verhalten gegen Ozon Mailfert (J. **1882.** 224; C. r. **94.** 860, 1186), Maquenne (J. **1882.** 398).

In CH_4 lassen sich die H-Atome der Reihe nach durch Cl substituiren. Unter Austritt von HCl entstehen: CH_3Cl Methylchlorid, CH_2Cl_2 Methylenchlorid, $CHCl_3$ Methinchlorid, Chloroform, CCl_4, Kohlenstofftetrachlorid. Cl wirkt im Dunkeln langsam ein, rasch schon im diffusen Tageslicht, wobei die Reaktion sich bis zu explosionsartiger Heftigkeit steigern kann (Graham, A. **60.** 218). Verbindet sich unter Austritt von HCl mit Cl zu Chlormethyl (Kolbe und Varrentrapp, J. **1857.** 428; A. **76.** 37; Gerhardt, J. **1857.** 428; Traité de chim. org. **1.** 566; A. Baeyer, J. **1857.** 428; A. **103.** 191; J. pr. **72.** 334). Freies Fl bildet CFl_4 (Moissan, B. **23.** 426; C. r. **110.** 951).

Die Einwirkung von CH_4 auf H_2O bei 1000° kann stattfinden nach: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ oder $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$. In Anbetracht des Vorherrschens des CO in den erhaltenen Gasgemengen macht die erste Gleichung Anspruch auf grössere Wahrscheinlichkeit (J. Lang, O. **2.** 161). CH_4 bildet unter Druck und Abkühlung mit H_2O ein kryst. Hydrat. Dasselbe hat eine Dampftension bei 0° von 27, bei 19° von 200 Atm. und zerfällt bei 21,5° (Villard, B. **21.** 11c; C. r. **106.** 1602).

Verhalten gegen N unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung vergl. Berthelot (J. **1876.** 305; B. **9.** 9620). Bildet bei Einwirkung von CO Propylen (Berthelot, J. **1862.** 438; C. r. **54.** 515; A. **123.** 207). Eine Wechselwirkung von CH_4 und CO_2 findet erst oberhalb der T. von 700 bis 800° statt (J. Lang, O. **2.** 161). Verhalten gegen Phosgen Harnitz-Harnitzky (J. **1864.** 342; **1865.** 298, 322), Berthelot (J. **1870.** 414; A. **156.** 216). Verhalten gegen konz. H_2SO_4 Aimé (J. ph. [2] **21.** 86), Buckton und Hofmann (J. **1856.** 514; A. **100.** 129), Strecker (J. **1856.** 511; A. **100.** 199). Ein Gemisch von rauchender HNO_3 und H_2SO_4 wirkt nicht ein. Ebensowenig

PCl_5 und HCl_5. Verhalten gegen Palladiumchlorür J. v. Fodor (J. **1883**. 1555; F. **1883**. 81). Ag_2O wirkt auf CH_4 selbst beim Erwärmen im Rohr auf 150° nicht ein (Olga Darvydowa, B. **21**. 442).

In physiologischer Beziehung ist CH_4 vollständig indifferent, nicht giftig (Pouritz, B. **21**. 304), nicht anästhetisch wirkend (J. Regnault und E. Villejan, B. **21**. 305c).

Aethan.

Aethylwasserstoff, Dimethyl.

C_2H_6; MG. 29,94; 100 Thle. enthalten 79,99 C, 20,01 H.

Geschichtliches. Angeregt durch die Untersuchung Bunsen's über die Isolirung des Kakodyls, versuchten 1848 E. Frankland und H. Kolbe (A. **65**. 269), durch Einwirkung von K auf Cyanäthyl die Abscheidung des Aethyls (Butan) auszuführen. Statt dessen erhielten sie ein Gas von der Zusammensetzung des bis dahin hypothetischen Radikals Methyl (Aethan). Dasselbe Radikal „in freiem Zustande“ erhielt Kolbe 1849 bei Elektrolyse der Essigsäure wieder, welche unter dem Einflusse des galvanischen Stromes am +Pol unter Aufnahme von O in CO_2, H_2O und „freies Methyl“ zerfällt (A. **69**. 279). Frankland war 1849 (A. **71**. 171) der Ansicht, dass Kolbe das gesuchte „Aethyl“ (Butan) nur deshalb nicht erhalten habe, weil durch die Heftigkeit der Reaktion, mit welcher das stark positive Metall (K, Na) auf das „komplizirte“ Cyanäthyl einwirkte, eine Zersetzung des primär gebildeten Aethyls in Methyl (Aethan) und Elayl (Aethylen) erfolgt sei. „Die schwache Verwandtschaft des J zu organischen Gruppen, seine starke Wirkung auf Metalle“ veranlassten ihn, den Kolbe'schen Versuch mit Jodäthyl und dem „weniger elektropositiven Zn“ auszuführen. Er erhielt nun in der That das gesuchte „freie Aethyl“ (Butan), doch entstand auch hierbei durch sekundäre Zersetzung „Elayl“ und das Kolbe'sche „freie Methyl“. Gleichzeitig liess Frankland Jodäthyl auf Zn bei Gegenwart von H_2O einwirken. Hierbei erhielt er ein Gas (Aethan), welches man nach der damaligen Nomenklatur, weil durch Verbindung des Radikals „Aethyl“ mit H entstanden, als Aethylwasserstoff bezeichnen und als verschieden von dem „freien Radikal Methyl“ ansehen musste. Er erkannte jedoch sofort „die Identität dieser Verbindung mit jenem Methyl, welches durch Zersetzung des Cyanäthyls mittelst K und durch Elektrolyse der Essigsäure erhalten ist.“ War somit die Identität der Reaktionsprodukte CH_3 resp. $(CH_3).(CH_3)$ und $(C_2H_5)H$, nach damaliger Schreibweise (C = 6) C_2H_3 resp. $(C_2H_3)_2$ und $(C_4H_5)H$ ausser Zweifel gestellt, so vermochte oder wagte Frankland doch nicht, theoretische Ansichten „über die wahrscheinliche Konstitution der Radikale der Reihe, welcher das Methyl und Aethyl angehören,“ auszusprechen und so die Reaktionen der Bildung des Aethans aufzuklären.

Vorkommen. Findet sich im amerikanischen Petroleum gelöst, aus welchem es schon bei gewöhnlicher T. entweicht (E. Ronalds,

J. 1865. 507; J. pr. 94. 420). Bei Pittsburg in Pennsylvanien befindet sich eine Gasquelle, aus welcher C_2H_6, gemengt mit wenig CO und CO_2, entweicht (L. Smith, A. ch. [5] 8. 566). Findet sich zuweilen im Grubengase (Th. Poleck, J. 1884. 2030), ferner in Kannel-Kohle eingeschlossen (neben CH_4) (J. W. Thomas, B. 9. 950).

Bildung. Entsteht beim Erhitzen von K mit $CH_2.CH_3.CN$ (Frankland und Kolbe, A. 65. 269) neben C_4H_{10} und C_2H_4, beim Erhitzen auf 130° von C_2H_5J mit Zn (Frankland, A. 71. 171); aus C_2H_5J und Zn durch Vermittelung des Sonnenlichts (Frankland, J. 1850. 461; A. 77. 308); aus C_2H_5J und Zn bei Gegenwart von H_2O (Frankland, A. 71. 171) in alkoholischer Lsg. (Sabanejeff, J. 1876. 322; B. 1876. 1810); aus C_2H_5J und Al_2Cl_6 bei 140 bis 150° (Köhnlein, J. 1883. 500; B. 1883. 560). Bildet sich aus C_2H_5J in alkoholischer Lsg. durch CuZn (Gladstone und Tribe, B. 6. 202). Entsteht neben CO_2 am +Pol bei der Elektrolyse der Essigsäure oder deren Salze, während H am −Pol auftritt, nach: $2KC_2H_3O_2 + H_2O = C_2H_6 + CO_2 + K_2CO_3 + 2H$; beim Erwärmen von BaO_2 mit Essigsäureanhydrid (Schützenberger, Z. 1865. 703; Darling, A. 150. 216); beim Erhitzen von Aethylen mit H auf die T. des erweichenden Glases wird etwa die Hälfte des C_2H_4 in C_2H_6 verwandelt (Berthelot, J. 1866. 518; Norton und Noyes, J. 1886. 573; Day, J. 1886. 574). Bildet sich aus C_2H_2 und C_2H_4 durch H in Berührung mit Pt-Schwarz (P. de Wilde, B. 7. 352a; J. 1874. 320).

Darstellung. Gekühltes $Zn(C_2H_5)_2$ wird tropfenweise mit H_2O übergossen, wobei man im Anfang gut abkühlen muss. Hierbei erhält man es rein. Man lässt H_2SO_4 auf $Hg(C_2H_5)_2$ einwirken: $2Hg(C_2H_5)_2 + H_2SO_4 = 2C_2H_6 + (C_2H_5Hg)_2SO_4$. Zur Reinigung von mitgerissenen Spuren von $Hg(C_2H_5)_2$ wird das C_2H_6 durch rauchende H_2SO_4 und dann durch H_2O gewaschen (Schorlemmer).

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas. SG. 1,036; verflüssigt sich bei 46 Atm. und 4° (Cailletet, J. 1877. 68; C. r. 65. 851); kritische T. +35,0°, kritischer Druck 45,2 (Dewar, J. 1884. 325; J. 1885. 60).

Verbrennungswärme: Mittel 3705 K. Bildungswärme aus den Elementen hiernach 233 K (Ostwald, 2. I. 374; Thomson, J. 1881. 1126; J. pr. [2] 23. 163; J. 1885. 182; vergl. auch Berthelot, J. 1880. 126; C. r. 91. 737; J. 1880. 123; C. r. 90. 1240; J. 1881. 1126; A. ch. [5] 23. 229).

Diffusion in H 0,165 $^{qm}/_{Stunden}$ oder 0,458 $^{qcm}/_{Sekunden}$ (v. Obermeyer, J. 1883. 102; A. W. [2] 37. 188). Die Leuchtkraft ist halb so gross wie jene des C_2H_4. Brennt mit blasser Flamme (P. E. Frankland, J. 1885. 2167; Soc. 47. 237). Leitet die Elektricität schlecht (Bleekrode, J. 1878. 148; A. P. [2] 3. 161). Druck eines explodirenden Gemisches von Aethan und O: $C_2H_6 + O_7$ 16,18 Atm. (Berthelot und Vieille, J. 1884. 90; C. r. 98. 545, 601; J. 1885. 177; A. ch. [6] 4. 13). Relative Schnelligkeit der Verbrennung eines explosiblen Aethan-O-Gemenges Berthelot und Vieille (l. c.).

Absorptionskoeffizient α in H_2O.

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	2,0°	0,087576	0,087741	—0,000165
2	6,2	0,074754	0,075064	—0,000310
3	8,3	0,068751	0,069556	—0,000195
4	15,5	0,054888	0,054878	+0,0000010
5	21,5	0,045589	0,047617	—0,002028

Hieraus ergibt sich die Interpolationsformel $\alpha = 0{,}094556 - 0{,}0035324t + 0{,}00006278t$, mittelst welcher man folgende Tabelle erhält.

t	α	t	α	t	α	t	α
0	0,0946	7	0,0729	13	0,0595	19	0,0501
1	0,0911	8	0,0703	14	0,0574	20	0,0490
2	0,0877	9	0,0678	15	0,0557	21	0,0480
3	0,0845	10	0,0655	16	0,0541	22	0,0473
4	0,0814	11	0,0633	17	0,0536	23	0,0665
5	0,0785	12	0,0612	18	0,0513	24	0,0459
6	0,0756						

(Schickendantz, J. **1858**. 402; A. **109**. 116).

C_2H_6 liefert unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung kleine Mengen C_2H_2, H und harzartige Produkte (Berthelot, B. **9**. 1032; J. **1876**. 165; Bl. **26**. 101). Ein glühender Pd-Draht veranlasst Dissociation in C und H (Coquillon, J. **1877**. 361; C. r. **84**. 1503). Bei Anwesenheit von H_2O zerfällt hierbei C_2H_6 in CO und H; ist O zugegen, so entsteht auch CO_2 (Coquillon, J. **1878**. 367; C. r. **86**. 1197; **87**. 795). In einem Gemisch von O und Cl verbrennt der C zu CO_2, H zu HCl (G. Schlegel, J. **1884**. 153; A. **226**. 133). Bildet mit H_2O unter Druck und Abkühlung ein Hydrat. Dasselbe zeigt bei 0° eine Tension von 6 Atm., bei 12° 28 Atm. und zerfällt über 12°. Cl bildet Aethylchlorid und gechlortes Aethylchlorid (Frankland, J. **1850**. 347; A. **77**. 221; Schorlemmer, J. **1860**. 467; A. **132**. 234; J. pr. **94**. 426; Darling, A. **150**. 216). Wird von H_2SO_4 bei 150° noch nicht verändert (Carius, J. **1859**. 435; A. **111**. 112).

Aethylen.

Leuchtgas, Elayl, Oelbildendes Gas, Schweres Kohlenwasserstoffgas, Aetherin, Vinegas.

C_2H_4; $H_2C = CH_2$; MG. 27,94; 100 Thle. enthalten 85,69 C, 14,31 H.

Geschichtliches. Die holländischen Chemiker Deimann, van Troostwyk, Lauwerenburgh und Bondt zu Amsterdam rich-

teten 1795 ihre Untersuchungen auf die Gase, welche sich bei der Behandlung von Alk. mit konz. H_2SO_4 entwickeln, und entdeckten hierbei ein Gas, welches sich neben dem „Schwefeläther" hauptsächlich gegen Ende der Operation entwickelt, das mit heller, „öliger" Flamme brennt und mit „oxygenirt salzsaurem Gase" (Cl) ein Oel bildet. Aus letzterem Grunde nannten sie es „ölbildendes Gas". Sie fanden das ölbildende Gas bestehend aus C und H und nannten es demgemäss auch: „kohlenhaltiges, öliges Wasserstoffgas". Hecht und Vauquelin, sowie Fourcroy setzten dann die Untersuchungen über Aethylen fort und bestätigten die Angaben der holländischen Chemiker (Gilb. A. 2. 201). Als Murdoch zu Soho das durch trockene Dest. von Steinkohlen erhaltene Gas zu Beleuchtungszwecken anzuwenden versuchte, untersuchte Henry 1806 die sich bildenden Gase genauer und fand das Gasbeleuchtungsgas bestehend aus: reinem Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas (CH_4), gasförmigem Kohlenstoffoxyd (CO) und ölerzeugendem Gas. Ebenso fand er C_2H_4 in den Destillationsprodukten von Kampher (Gilb. **22**. 58; **36**. 298; vergl. ferner Berthollet, Schw. **10**. 578; Saussure, A. ch. **78**. 57; Gilb. **42**. 349; Brande, Phil. Trans. **1820**. 411; J. Davy, Ed. J. of Sc. **6**. 43; Faraday, N. Bibl. univ. **59**. 144; Marchand, J. pr. **26**. 478; Thomson, Gilb. A. **34**. 417). Aus den Analysen von Berthollet und Henry, sowie aus eigenen Versuchen kam Dalton (New Syst. of chem. Phil. **2**. 437) zu dem Schluss, dass das ölbildende Gas aus 1 At. C (C = 5,4) und 1 At. H (H = 1) zusammengesetzt sei, und gerade die Thatsache, dass C und H sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, führte ihn zur Aufstellung der Atomtheorie.

Bildung. 1. Durch Anlagerung von H an Acetylen C_2H_2, indem man Zn auf NH_3 in Gegenwart von Acetylenkupfer wirken lässt (Berthelot, J. **1860**. 427; C. r. **50**. 805; J. pr. **81**. 65; Ch. C. **1860**. 565; A. **116**. 116). — 2. Durch umgekehrte Substitution von Halogen durch H unter Abspaltung von Halogenwasserstoff: Perchloräthylen (Berthelot, J. **1857**. 266; A. ch. [3] **51**. 48). — 3. Durch Abspaltung von Halogen resp. Halogenwasserstoff; aus Jodäthyl durch Einwirkung von alkoholischem Kali (in kleiner Menge) (Lieben und Rossi, J. **1871**. 383); aus Jodäthyl beim Erwärmen mit Natriumalkoholat (Laubenheimer, J. **1872**. 300; A. **164**. 280); aus Aethylenbromid oder Aethylenchlorobromid und Hg (Sakurai, J. **1880**. 940); aus Vinylbromid mit Na (E. Fuchs, J. **1872**. 308; B. **1872**. 765); aus Aethylenchlorid und Na (Elketoff, J. **1877**. 362; B. **1877**. 1903); aus Aethylenbromür in alkoholischer Lsg. durch Einwirkung von Zn (Sabanejeff, J. **1876**. 322; B. **1876**. 1810); aus Aethylidenchlorid und Na (Tollens, A. **137**. 311). — 4. Durch Abspaltung von H_2O aus Alk.; aus Alk. in der Hitze mit Zn (W. Jahn, J. **1880**. 390; M. **1880**. 1, 378, 675; B. **1880**. 983, 2107); aus Aethylsulfonsäure durch schmelzendes KOH (Berthelot, J. **1869**. 336; C. r. **69**. 563; Spl. **7**. 373; B. **1869**. 560). — 5. Synthetisch. Aus Jodmethylen und Zinkmethyl (Lwow, J. **1871**. 419; Z. **1871**. 257); bildet sich neben H und CH_4, wenn über glühendes Cu ein Gemenge von CS_2 mit H_2S geleitet wird (Berthelot, J. **1856**. 422; C. r. **43**. 236; A. **100**. 122; J. pr. **70**. 253; J. **1857**. 426; J. **1858**. 215; A. **108**. 188). — 6. Durch Reduktion von Glykol

(A. Henninger, J. **1874**. 306; Bl. [2] **21**. 242). — 7. Aus Bernsteinsäure durch Elektrolyse (Kekulé, J. **1864**. 374; A. **181**. 79). — 8. Durch Zersetzung verschiedener organischer Substanzen in der Hitze oder mittelst des elektrischen Funkens. Bildet sich bei trockener Dest. vieler organischer Substanzen, der Steinkohle, mancher Harze etc., findet sich daher (4 bis 5%) im Leuchtgase (Berthelot, J. **1876**. 1162; W. Dittmar, J. **1876**. 1163), findet sich auch im Petroleumgase (Armstrong und Miller, J. **1886**. 2153); aus Amylalkohol in der Hitze (A. Wurtz, J. **1857**. 460; A. ch. [3] **51**. 84; A. **104**. 242); aus Benzolkalium (durch Erhitzen von Benzol mit K im zugeschmolzenen Rohr auf 230 bis 250° erhalten) mit Aethylbromür (H. Abeljanz, J. **1876**. 371; B. **1876**. 10); aus verschiedenen organischen Substanzen beim Behandeln derselben mit dem Induktionsfunken (P. Truchot, J. **1877**. 320; C. r. **84**. 714); aus Toluidin durch Zersetzung mittelst des Funkenapparates (A. Destrem, J. **1884**. 272); aus Paraffinen durch Hitze (Norton und Andrews, J. **1886**. 571); aus Styrol durch Hitze (Berthelot, J. **1866**. 540).

Darstellung. Man erh. 1 Thl. Alk. mit 4 Thln. konz. H_2SO_4, indem man, um das Schäumen der Mischung zu verhindern und um eine vollständige Zersetzung des Alk. zu erreichen, die Mischung mit trockenem Sande bis zur Breikonsistenz mischt. Behufs Entfernung des Alk.-Dampfes aus dem entweichenden Gase wäscht man mit konz. H_2SO_4 und von etwa nunmehr beigemengter SO_2 mit verd. Natronlauge, trocknet mit H_2SO_4 (Wöhler, J. **1854**. 557; A. **91**. 127; J. pr. **63**. 253). Oder man wendet eine Mischung von 1 Thl. Alk. und 4 bis 5 Thln. konz. H_2SO_4 an (A. Semenoff, J. **1864**. 480). Man erh. in einem Kolben von 2 bis 3 l Inhalt 25 g Alk. und 150 g H_2SO_4 auf dem Sandbade und lässt ein Gemisch von gleichen Theilen Alk. und H_2SO_4, das ohne Abkühlung hergestellt wird, nachtropfen. Der Kolbeninhalt färbt sich zwar alsbald schwarz, jedoch tritt Schäumen nicht ein (Erlenmeyer und Bunte, J. **1873**. 318; A. **168**. 64). Zur Darstellung kleiner Mengen von reinem C_2H_4 erw. man eine alkoholische Lsg. von Aethylenbromid mit gekörntem Zn (Sabanejeff, J. **1876**. 322; B. **1876**. 1810; Ж. 9. 33).

Physikalische Eigenschaften. Farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, SG. 0,969. Verflüssigt sich unter einem Druck von

	60	56	50	45 Atm.
bei	+10	8	4	1°

Kritische T. 13°. Lässt man flüss. C_2H_4 unter Atmosphärendruck sieden, so entsteht eine Kälte von —105° (Cailletet, J. **1882**. 117; C. r. **94**. 1224; J. **1883**. 73; A. ch. [5] **28**. 456, 464, 480). Siedet bei —136° im Vakuum (Wroblewsky und Olszewski, J. **1883**. 75; M. **4**. 337, 415; J. pr. [2] **28**. 57, 59), bei 15 mm bei —144° (Wroblewsky, J. **1884**. 196; C. r. **99**. 136), bei 10 mm Druck bei —150°, nämlich:

750	546	441	346	246	146	170	72	56	31	12	9,8 mm Druck
—103	105	108	111	115,5	122	126	129,7	132	139	148	150,4°

(Olszewski, J. **1884**. 198, 325; C. r. **99**. 133, 184; vergl. ferner Cailletet, J. **1884**. 330; C. r. **99**. 213; J. **1885**. 59; J. **1885**. 147;

J. Dewar, J. **1885**. 60). SG. des Gases (Luft = 1) 0,9784, des flüss.: 0,414 bei —21°, 0,353 bei —3,7°, 0,306 bei +6,2° (Cailletet, Mathias, J. **1886**. 66), des flüss. 0,386 bei 3°, 0,361 bei 6°, 0,335 bei 8° (Bleekrode, J. **1884**. 284). Bildungswärme J. Thomson (J. **1872**. 68), Verbrennungswärme 341400 cal., Bildungswärme aus Diamant —15400 cal., aus Kohle —9400 cal. (Berthelot, J. **1880**. 123; C. r. **90**. 1240; J. **1880**. 126; C. r. **91**. 737), Verbrennungswärme als Gas bei 18° 333350 cal., Bildungswärme bei konstantem Druck —2710 cal., bei konstantem Vol. —3290 cal. (Thomson, J. **1885**. 182). Spez. Wärme Regnault (J. **1853**. 79; P. A. **89**. 335; J. **1863**. 77). Verbindungswärmen. C_2H_4 (Gas) + Br_2 (flüss.) = $C_2H_4Br_2$ (flüss.) + 293 K, C_2H_4 (Gas) + Br_2 (Gas) = $C_2H_4Br_2$ (flüss.) + 365 K, C_2H_4 (Gas) + Br_2 (Gas) = $C_2H_4Br_2$ (Gas) + ungefähr 280 K, C_2H_4 (Gas) + H_2SO_4 (verd.) = $CH_2OH.CH_2.SO_3H$. Isäthionsäure (verd.) + 160 K, C_2H_4 (Gas) + SO_3 (fest) + H_2O = $CH_2OH.CH_2.SO_3H$ + 533 K (Berthelot, J. **1876**. 91; A. ch. [5] **9**. 196, 306; C. r. **28**. 125, 190; Ostwald, Lehrb. **2**. 389). Verbrennungs-T. 1617° (Bunsen, J. **1867**. 39; H. Valerius, J. **1874**. 58). Reibungskoeffizient O. E. Meyer (J. **1871**. 44; P. A. **143**. 14; O. E. Meyer und Springmühl, J. **1873**. 16; P. A. **148**. 526, 549). MG. und Schallgeschwindigkeit A. Kundt (J. **1873**. 7; P. A. **135**. 337; C. Bender, J. **1873**. 7; B. **1873**. 665). Wärmeabsorption für strahlende Wärme Mac-Gregor (J. **1884**. 166; P. A. [2] Beibl. **3**. 304), Lecher und Prentner (J. **1880**. 102). Optische Dispersion Croullebois (J. **1868**. 122). Brechungsindex, Refraktion = 2,46 (Mascart, J. **1878**. 165) 1,000669 (Bleekrode, J. **1884**. 284), des flüss. vom SG. 0,361 1,180 (Bleekrode l. c.). Dielektricitätskonstante Boltzmann (J. **1874**. 143; P. A. [2] **69**. 795), Klemencic (J. **1885**. 226; P. A. [2] **91**. 712). Wärmeleitung Winkelmann (J. **1880**. 99; P. A. [2] **1**. 474), Diathermansie. Absorbirt 33% der gesammten Strahlung (J. Tyndall, J. **1880**. 101). Magnetische Drehung der Polarisationsebene H. Becquerel (J. **1880**. 178; C. r. **90**. 1407); Spectrum Lielegg (J. **1868**. 128; J. pr. **103**. 507; P. A. [2] **57**. 593), A. Wüllner (J. **1871**. 163; P. A. **144**. 481). Diffusion gegen Wasserstoff A. v. Obermayer (J. **1883**. 102; P. A. [2] **87**. 188). Druck bei der Explosion mit Luft und O: C_2H_4 und O 16,13 Atm., C_2H_4, H und O 14,27 Atm. Verbrennungs-T. dieses Gemisches 2587 bis 4016° (Berthelot und Vieille, J. **1884**. 90 bis 93; C. r. **98**. 545; J. **1885**. 178). Leuchtkraft Knublauch (J. **1881**. 1315; B. **1881**. 240), Frankland (J. **1884**. 1809; J. **1885**. 2167).

Absorptionskoeffizient α in H_2O.

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	4,6°	0,21870	0,21824	+0,00046
2	9,6	0,18398	0,18592	—0,00194
3	14,0	0,16673	0,16525	+0,00148
4	18,0	0,15324	0.15278	+0,00046
5	20,6	0,14597	0,14791	—0,00194

Hieraus ergibt sich die Interpolationsformel: $\alpha = 0{,}25629 - 0{,}00913631\,t + 0{,}000188108\,t^2$ und hieraus die Koeffizienten zwischen 0 und 20°:

t	α	Δ	t	α	Δ
0°	0,2563	0,0090	10°	0,1837	0,0051
1	0,2473	0,0085	11	0,1786	0,0049
2	0,2388	0,0082	12	0,1737	0,0044
3	0,2306	0,0079	13	0,1693	0,0041
4	0,2227	0,0074	14	0,1652	0,0037
5	0,2153	0,0071	15	0,1615	0,0032
6	0,2082	0,0064	16	0,1583	0,0030
7	0,2018	0,0066	17	0,1553	0,0025
8	0,1952	0,0059	18	0,1528	0,0022
9	0,1893	0,0056	19	0,1506	0,0018
10	0,1837		20	0,1488	

(Bunsen, A. 93. 1).

Absorptionskoeffizient in Alkohol.

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	0,8°	3,5344	3,5484	+1,0140
2	5,4	3,3109	3,3033	—0,0076
3	10,9	3,0431	3,0469	+0,0038
4	15,4	2,8645	2,8679	+0,0034
5	19,3	2,7302	2,7348	+0,0046
6	23,8	2,6048	2,6072	+0,0024

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel: $\alpha = 3{,}594984 - 0{,}0577162\,t + 0{,}0006812\,t^2$ und hieraus die Koeffizienten für 0 bis 25°:

t	α	Δ	t	α	Δ
0°	3,5950	0,0571	13°	2,9598	0,0393
1	3,5379	0,0556	14	2,9205	0,0380
2	3,4823	0,0543	15	2,8825	0,0366
3	3,4280	0,0530	16	2,8459	0,0352
4	3,3750	0,0516	17	2,8107	0,0339
5	3,3234	0,0502	18	2,7768	0,0325
6	3,2732	0,0489	19	2,7443	0,0312
7	3,2243	0,0475	20	2,7131	0,0308
8	3,1768	0,0461	21	2,6833	0,0284
9	3,1307	0,0448	22	2,6549	0,0270
10	3,0859	0,0434	23	2,6279	0,0257
11	3,0425	0,0420	24	2,6022	0,0244
12	3,0005	0,0407	25	2,5778	
13	2,9598				

(Carius, A. 94. 129).

Chemisches Verhalten. 1. Zerfällt in der Hitze; unter dem Einflusse eines elektrisch glühenden Pt-Drahtes in C und H (Grove, J. **1847/48**. 326; A. **63**. 1; Buff und A. W. Hofmann, J. **1860**. 26; A. **113**. 129), unter dem Einflusse eines glühenden Pd-Drahtes (J. Coquillon, J. **1878**. 367; C. r. **86**. 1197; **87**. 795), unter dem Einflusse des Induktionsfunkens (Quet, J. **1858**. 421; A. **108**. 116; Berthelot, J. **1876**. 133, 165; Wilde, Z. **1866**. 735). Zersetzt sich bei Rothglühhitze unter Ausscheidung von Theer (Magnus, J. **1853**. 525; P. A. **90**. 1; A. **88**. 349; J. pr. **110**. 86; Marchand, J. pr. 1842. **26**. 478). Hierbei entstehen Benzol, Styrol etc. (Berthelot, J. **1868**. 332; J. pr. **105**. 305; Spl. **6**. 247; Norton und Noyes, J. **1886**. 573; Day, J. **1886**. 574). Beim Durchleiten eines Gemenges von C_2H_4 mit Diphenyldampf $C_{12}H_{10}$ durch ein stark glühendes Porzellanrohr bildet sich ebenfalls Benzol, Styrol etc. (Barbier, J. **1874**. 359). — 2. Verwandelt sich beim Erhitzen mit H in Aethan C_2H_6 (Berthelot, J. **1866**. 515; C. r. **62**. 905, 947; A. **139**. 272; J. pr. **98**. 287; Wilde, J. **1874**. 320; B. **1874**. 352; Berthelot, J. **1882**. 398; C. r. **94**. 916; J. **1883**. 503; A. ch. [5] **30**. 539). — 3. Addirt Halogene. Bildet mit Cl $C_2H_4Cl_2$ (Elaylchlorid, Aethylenchlorid, Oel der holländischen Chemiker), mit Br $C_2H_4Br_2$ (Cahours, J. **1850**. 496; C. r. **31**. 291; J. pr. **51**. 249). Verhalten gegen J und Alk. Baumstark (J. **1874**. 323), Demole (J. **1876**. 336; B. **1876**. 743). Bildet beim Ueberleiten über Chlorjod Aethylenchlorid (C. Friedel und Silva, J. **1872**. 286; Bl. [2] **17**. 537). — 4. Addirt Halogenwasserstoffsäuren. Verhalten gegen wässerige HBr Berthelot (J. **1857**. 427), gegen HBr und Al_2Br_6 Gustavson (J. **1884**. 515; B. **1884**. 163; J. **1886**. 574; J. pr. [2] **34**. 161), gegen HJ (Bildung von Jodäthyl) Berthelot (J. **1860**. 395; A. **115**. 114; J. pr. **80**. 151; J. **1867**. 344). — 5. Addirt unterchlorige Säure und bildet nach: $C_2H_4 + HClO = C_2H_4HClO$ salzsaures Glykol (Carius, J. **1862**. 424; A. **124**. 265). — 6. Addirt Unterchlorsäureanhydrid und bildet nach: $C_2H_4 + 2\,ClO_2 = CH_2ClCOCl + H_2O + O_2$ Monochloracetylchlorid, das sich mit H_2O zu Monochloressigsäure und HCl umsetzt (E. Mulder und Bremer, J. **1878**. 371; B. **1878**. 1958; E. Fürst, J. **1878**. 371; B. **1878**. 2188; J. **1881**. 347; A. **206**. 78); verbindet sich mit konz. H_2SO_4 (1 Vol. absorbirt 120 Vol. C_2H_4) zu Aetherschwefelsäure, aus welcher nach dem Verdünnen durch H_2O sofort Alk. erhalten werden kann (Berthelot, J. **1855**. 602; J. pr. **65**. 274; A. **94**. 78; Goriainow und Butlerow, J. **1873**. 300; A. **169**. 146; B. **1873**. 196, 561; Claeson, J. **1880**. 905; J. pr. [2] **21**. 375); bildet mit Schwefelsäureoxychlorür Isäthionsäureanhydrid (E. Baumstark, J. **1867**. 559; Z. **1867**. 566). — 7. Einwirkung auf NH_3 in der Glühhitze A. Müller (J. **1886**. 687; Bl. [2] **45**. 438). — 8. Bildet mit PH_3 unter dem Einfluss der elektrischen Ueberströmung ein Phosphin (P. und A. Thénard, J. **1873**. 119). — 9. Bildet mit Fluorbor Fluorboräthylen (Landolph, J. **1877**. 325; B. **1877**. 1312). — 10. Bildet beim Ueberleiten über Pyrit Thiophen (V. Meyer, J. **1885**. 1179; B. **1885**. 217). — 11. Verhalten gegen Chlorschwefel F. Guthrie (J. **1859**. 479; A. **113**. 226; J. **1860**. 433; A. **116**. 234; A. **119**. 83), gegen Oxydationsmittel: CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ etc. Th. Chapman und W. Thorp (J. **1866**. 278; A. **142**. 162), Truchot (J. **1866**. 282; C. r. **63**. 274; A. **141**. 108; J. pr. **99**. 476), Berthelot (J. **1867**. 334; C. r. **64**. 35; Spl.

5. 95; J. pr. **101.** 278; J. **1869.** 301; C. r. **68.** 334; A. **105.** 373; J. pr. **107.** 186), Othmar und Zeidler (J. **1879.** 359; P. A. [2] **78.** 452), gegen HNO_3 Akestosides (J. **1877.** 361; J. pr. [2] **15.** 62), gegen HNO_3 als Nitrirungsmittel Haitinger (J. **1881.** 398), Kekulé (J. **1869.** 348; B. **1869.** 329). Wirkt nicht auf H_2O_2 (Hanriot, J. **1885.** 378), bildet mit Luft gemengt beim Ueberleiten über glühenden Pt-Draht Essigsäure (Coquillon, J. **1873.** 300), explodirt heftig mit ozonisirtem O (Houzeau und Renard, J. **1873.** 319; A. **170.** 123; Mailfert, J. **1882.** 225; Legler, J. **1885.** 1164), bildet mit weissglühendem Si Siliciumkarburet SiC_2 (Colson, J. **1882.** 257; Bl. [2] **38.** 56), verbindet sich mit Al_2Br_6 (Gustavson, J. **1884.** 515; B. **1884.** 163), mit Kaliumplatinchlorür zu Kaliumäthylenplatinchlorür $C_2H_4.PtCl_2.KCl.H_2O$ (K. Birnbaum, J. **1867.** 561; A. **146.** 67), mit Palladiumchlorür (J. v. Fodor, J. **1883.** 1555; F. **1883.** 81), mit siedendem S direkt zu Thiophen (V. Meyer, J. **1883.** 1771; B. **1883.** 2176).

Acetylen.

Klumegas.

C_2H_2; $HC \equiv CH$; MG. 25,94; 100 Thle. enthalten 92,29 C, 7,71 H.

Geschichtliches. E. Davy erhielt 1836 bei der Einwirkung der bei der K-Darstellung aus Pottasche und Kohle übergehenden schwarzen Masse auf H_2O ein Gas, welches mit einer leuchtenderen Flamme brannte als ölbildendes Gas und mit Cl vermischt auch im Dunkeln heftig explodirte. Die Zusammensetzung desselben ermittelte er zu 1 Vol. gasförmigem C + 1 Vol. gasförmigem H und gab ihm die Formel CH (E. Davy, B. J. **18.** 512; A. **23.** 144; Rec. of. gen. sc. Nov. 1836). Dasselbe Gas erhielt Quet 1856 bei der Zersetzung von Alk. durch den elektrischen Funken und beim Hindurchleiten von Alk. durch ein glühendes Porzellanrohr. Durch Absorption des Gases in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2-Lsg. erhielt er eine unlösl. Verbindung mit Cu, die etwas über 100° erh. oder mit dem Hammer geschlagen unter Lichtentwickelung detonirt und mit HCl ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas entwickelt. Auch die analoge Ag-Verbindung erhielt er (Quet, A. **108.** 116; C. r. **49.** 903). Dieselbe Cu-Verbindung erhielt Böttger (A. **109.** 351) beim Durchleiten von Leuchtgas, sowie ferner die Ag- und Au-Verbindung. Während keiner dieser beiden Chemiker das Gas, welches sich beim Lösen dieser Verbindung in HCl entwickelt, analysirte, ermittelte Berthelot 1859 seine Zusammensetzung und nannte es Acetylen. Auch erkannte er in ihm einen Kohlenwasserstoff, der ähnlich wie Sumpfgas und ölbildendes Gas die Grundsubstanz einer homologen Reihe ist (Berthelot, A. **116.** 116; C. r. **50.** 805). In dem Bestreben, die Kohlenwasserstoffe und damit die organischen Verbindungen überhaupt durch Aufbau aus den Elementen darzustellen, gelang Berthelot 1862 die Synthese des Acetylens durch Vereinigung von C und H zwischen den Polen des elektrischen Flammenbogens (Berthelot, A. **123.** 212; C. r. **54.** 640).

Vorkommen. Als Bestandtheil des Leuchtgases (Böttger, J. **1859**. 219; A. **109**. 351; Berthelot, J. **1860**. 426; J. **1862**. 441; C. r. **54**. 1070; J. pr. **86**. 498; vergl. auch Vogel und Reischauer, J. **1858**. 208).

Bildung. 1. Durch direkte Vereinigung der Elemente, wenn im H-Strom der elektrische Flammenbogen zwischen Graphitspitzen erzeugt wird (Berthelot, J. **1862**. 440; C. r. **54**. 640; A. **123**. 212; J. pr. **85**. 376; Dewar, J. **1880**. 200). — 2. Durch Einwirkung der Glühhitze auf viele C-Verbindungen: beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren: Alk. und Ae. (Quet, A. **108**. 116; C. r. **46**. 903); Alk., Ae., Aldehyd, Holzgeist, CH_4, Styrol (Berthelot, J. **1860**. 426; C. r. **50**. 805; A. **116**. 116; J. pr. **81**. 65; J. **1862**. 437; C. r. **56**. 515; A. **123**. 207; J. pr. **87**. 51; J. **1866**. 540), Amylwasserstoff (Vohl, J. **1865**. 841); bei der Zersetzung vieler organischer Substanzen durch den elektrischen Funken, so CH_4, C_2H_4, CN + H (Berthelot, J. **1862**. 437; C. r. **56**. 515; A. **123**. 207; J. pr. **87**. 51; A. ch. [3] **67**. 52); von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc. (Truchot, J. **1877**. 320; C. r. **84**. 714), des Benzins, Toluidins und Anilins (Destrem, J. **1884**. 272); beim Durchleiten eines mit Kohlenwasserstoffen beladenen H-Stromes durch eine von Babo'sche Ozonisationsröhre (Berthelot, J. **1872**. 308; A. **160**. 145); aus Fumar- und Maleïnsäure durch Elektrolyse der wässerigen Lsg. (Kekulé, J. **1864**. 389; A. **130**. 1; J. pr. **93**. 16); bei der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen (Berthelot, J. **1866**. 506; A. **138**. 241; J. pr. **98**. 43), so auch des Leuchtgases bei zurückgeschlagener Flamme des Bunsenbrenners (Rieth, J. **1867**. 565; Z. **1867**. 598); bei der Behandlung der schwarzen Masse (COK), welche bei der Darstellung von K (aus K_2CO_3 mit C) übergeht (E. Davy, A. **23**. 144, vergl. Geschichtliches). Aus Ca_2C_2 durch Zersetzung mit H_2O (Wöhler, J. **1862**. 441; A. **124**. 220); aus den Halogenverbindungen mit KOH (siehe Darstellung); bei Einwirkung von J auf Silberacetat (Birnbaum, J. **1869**. 303; A. **152**. 111). Aus Aethylendisulfosäure beim Schmelzen mit KOH (Berthelot, J. **1869**. 336; Spl. **7**. 373; B. **1869**. 560), aus Aethylalkohol durch Einwirkung von heissem Zn-Staub (Jahn, J. **1880**. 390), aus Monobromäthylen durch Zersetzung mit H_2O und PbO (J. **1881**. 381; B. **1881**. 1532), aus Kupferacetatlsg. beim Erhitzen mit H_2O unter Druck (Tommasi, J. **1882**. 816; B. **1882**. 1340), aus Jodoform mit feuchtem Ag-Pulver (Cazeneuve, J. **1883**. 503; C. r. **97**. 1371), aus $CHBr_3$ mit feuchtem Ag-Pulver (P. Cazeneuve, J. 1892. **1**. 278; C. r. **113**. 1054).

Darstellung. Beim Eintröpfeln von Aethylenbromür in überschüssige siedende alkoholische KOH-Lsg. entwickelt sich neben Aethylendibromid ein aus C_2H_2 und selbstentzündlichem Bromacetylen bestehendes Gas. Man wäscht das Gas durch H_2O mit der Vorsicht, dass die Flaschen mit CO_2 gefüllt sind, leitet es durch ammoniakalisches Kupferchlorür und zersetzt die abgeschiedene und durch Dekantiren gewaschene Cu-Verbindung von C_2H_2 mit HCl (Reboul, J. **1862**. 444; A. **124**. 267; A. **125**. 81). Man benutzt die Erscheinung der umgekehrten Verbrennung zur unvollkommenen Verbrennung von CH_4 oder mit Ae.-

Dampf ges. Kohlengas (M. Leod, J. **1866**. 508; Z. **1866**. 349; Soc. [2] **4**. 151 mit Abbildung). Man leitet CH_4 oder Leuchtgas durch eine enge, vom Induktionsfunkenstrom durchstrichene Glasröhre abwechselnd von einem Gasometer in einen andern, wobei man das Gas stets behufs Entfernung des schon gebildeten C_2H_2 durch ammoniakalische Kupferchlorürlsg. leitet, während man das von C_2H_2 befreite Gas stets wieder durch konz. H_2SO_4 trocknet, ehe man es von Neuem dem Funkenstrom aussetzt (Berthelot, J. **1868**. 326; C. r. **67**. 1188; Z. **1869**. 150). Man leitet Aethylenchloriddämpfe durch ein mit Natronkalk gefülltes rothglühendes Porzellanrohr (Wilde, J. **1874**. 319; B. **1874**. 352). Man saugt die Gase eines zurückgeschlagenen Bunsenbrenners durch eine ammoniakalische Lsg. von Kupferchlorür (Berthelot, J. **1877**. 362); E. Jungfleisch (J. **1880**. 437) hat hierzu einen Apparat konstruirt, ebenso Johnson (J. **1884**. 517). Man reibt gepulvertes Ag mit Jodoform zusammen und erh. in einem Rohre: $2CHJ_3 + 6Ag = C_2H_2 + 6AgJ$ (Cazeneuve, J. **1884**. 517). Man erhält durch Glühen von gefälltem $BaCO_3$ (26 g) mit Mg-Pulver (10,5 g) und 4 g ausgeglühter Retortenkohle Ba_2C_2 (nach: $2BaCO_3 + 6Mg = Ba_2C_2 + 6MgO$). Dasselbe wird durch H_2O unter Bildung von C_2H_2 zersetzt (Maquenne, Ch. C. **1892**. 965; C. r. **115**. 558). Man erhält aus 45 g Na mit gepulverter Gaskohle und trockenem $CaCl_2$, in einem eisernen Gefäss ½ Stunde auf helle Rothglut erh., Ca_2C_2. Dasselbe entwickelt mit H_2O auf 1 g Na 240 ccm C_2H_2 (Morris, W. Travers, Ch. C. **1893**. 560; Ch. N. **67**. 94; vergl. Bildung aus Ca_2C_2 nach Wöhler).

Eigenschaften. Farbloses Gas, riecht unangenehm, brennt mit sehr heller und russender Flamme. SG. 0,92 (Berthelot, J. **1860**. 426; C. r. **50**. 805; A. **116**. 116; J. pr. **81**. 65). Verflüssigt sich unter einem Druck von

	48	50	63	83	94	103 Atm.
bei	1	2,5	10	18	25	31°

(Cailletet, J. **1877**. 68; C. r. **85**. 851); verflüssigt sich unter einem Druck von

	11,01	17,06	21,53	25,48	32,77	39,76	48,99	56,20	65,36	65,80	67,96 Atm.
bei	—23,00	—10	0	5,25	13,50	20,15	27,55	31,60	36,00	36,50	36,90°

(G. Ansdell, J. **1879**. 68; Ch. N. **40**. 136). Kritische T. 37,05°, kritischer Druck 68,0 Atm. (Ansdell, Proc. R. Soc. **29**. 209; Heilbronn, O. **7**. 604).

Dichte des flüssigen C_2H_2:

—7,00	—3,00	0	+4,40	9,00	16,40	20,60	26,25	30,00	34,00	35,80°
0,460	0,456	0,451	0,441	0,432	0,420	0,413	0,404	0,397	0,381	0,364 D.

(G. Ansdell, J. **1879**. 68; Ch. N. **40**. 136).

Verbrennungswärme. Auf nassem Weg durch $KMnO_4$ 3210 K (Berthelot, A. ch. [5] **9**. 165, 1876), durch Verbrennen mit O 3175 K (Berthelot, A. ch. [5] **13**. 14, 1878), durch Detonation 3149 K für konstantes Volum und 3157 K für konstanten Druck (Berthelot, A. ch. [5] **23**. 180, 1881), durch Verbrennen von C_2H_2 aus $CH_2Br—CH_2Br$ und Natronkalk 3095 K, Mittel aus vielen Versuchen 3101 K (Thomsen, Thermochem. Unters. **6**. 73).

Bildungswärme —532 K bei konstantem Druck und konstantem Vol. (Thomsen l. c.; Ostwald, Lehrb. **2.** 377).

Umwandlungswärmen. C_2H_2 (Gas) + O_5 (Gas) = $2CO_2$ (Gas) + H_2O (flüss.) +3210 K, $C_2H_2 + O_4 = C_2H_2O_4$ Oxalsäure (fest) +2608 K, $C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2$ Essigsäure (kryst.) +1135 K, $C_2H_2 + O_4 = CH_2O_2$ Ameisensäure (kryst.) + CO_2 (Gas) +2535 K, $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ +560 K, $C_2H_2 + N_2 = HCN$ (Gas) +360 K, $3C_2H_2 = C_6H_6$ Benzol (flüss.) nahezu 1900 K, C_2 Diamant + $H_2 = C_2H_2$ (Gas) —640 K (Berthelot, J. **1876.** 91; A. ch. [5] **9.** 165; C. r. **82.** 24, 28; Ch. C. **1876.** 136).

Brechungsexponent. Refraktion 2,075 (Mascart, J. **1878.** 165; C. r. **86.** 1182). Spectrum Liveing und Dewar (J. **1880.** 207), H. Wüllner (J. **1881.** 123; P. A. [2] **14.** 355), Haselberg (J. **1883.** 248; P. A. [2] Beibl. **7.** 691).

Löslichkeit. Bei 18° lösen H_2O, CS_2 und Pentan etwa ihr gleiches Vol. C_2H_2, Terpentinöl und CCl_4 2 Vol., Amylalkohol und Styrol 3,5 Vol., Chloroform und Benzol 4 Vol., Eisessig und Alk. 6 Vol. (Berthelot, J. **1866.** 508; A. ch. [4] **9.** 425).

Chemisches Verhalten. Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemenge von C_2H_2 und H Berthelot (J. **1869.** 28; B. **1869.** 162). Mit H verbindet sich C_2H_2 direkt zu C_2H_6 unter dem Einfluss von Pt-Moor (de Wilde, J. **1866.** 508; J. **1869.** 384; Bl. [2] **12.** 103). Beim Erhitzen eines Gemenges von H und C_2H_2 bis zur Erweichungs-T. des Glases bildet sich neben anderen Produkten C_2H_4 (Berthelot, J. **1866.** 518). Nascirender H (aus Zn und NH_3) führt das aus der Cu-Verbindung frei werdende C_2H_2 theilweise in C_2H_4 über (Berthelot, J. **1860.** 427; J. **1862.** 437; C. r. **54.** 515; A. **123.** 207; J. ch. pharm. **1862.** 338; J. pr. **87.** 51). Mit Cl gemischt detonirt C_2H_2 schon im zerstreuten Tageslicht fast augenblicklich unter Ausscheidung von C (Berthelot, J. **1860.** 426; C. r. **50.** 803; A. **116.** 116; J. pr. **81.** 65; Chem. C. **1860.** 565). Einfluss der Masse auf die Chlorirung A. Römer (J. **1886.** 36; A. **233.** 172). Zur Vereinigung von C_2H_2 mit Br ist das Licht eine wesentliche Bedingung (Berthelot, J. **1869.** 384; Bl. [2] **9.** 372). Durch flüss. Br in raschem Strome geleitet, bildet C_2H_2 (aus Ae. und nicht vollständig gereinigt) bei T.-Erhöhung $C_2H_2Br_4$; bei langsamem Einleiten kleiner Vol. des reinen Gases in unter H_2O kaltgehaltenes Br entsteht $C_2H_2Br_2$. Mit flüss. Br geschüttelt, wird reines C_2H_2 oft erst nach einiger Zeit absorbirt. Mit Cl verpufft C_2H_2, rein oder mit anderen Gasen gemischt, nur am Licht, entweder sofort oder nach einiger Zeit, unter Bildung von $C_2H_2Cl_2$ (Berthelot, J. **1865.** 509; A. ch. [4] **9.** 426; Bl. [2] **5.** 97; C. **1866.** 277; Ch. N. **13.** 134). Mit J verbindet sich C_2H_2 durch Einleiten in die ätherische Lsg. zu $C_2H_2J_4$ (Behrend, J. **1864.** 488; A. **131.** 122; Chem. C. **1865.** 62; Bl. [2] **3.** 287; Phil. Mag. [4] **29.** 305), bei gewöhnlicher T. und im Sonnenlicht aber nicht. Bei 15- bis 20stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bildet sich kryst., gegen 70° schmelzendes $C_2H_2J_2$ (Berthelot, J. **1864.** 487; C. r. **58.** 977; Bl. [2] **2.** 202; A. **132.** 122; J. pr. **92.** 419). Mit konz. HJ verbindet sich C_2H_2 nur sehr langsam (Semenoff, J. **1865.** 486; C. r. **61.** 646; Bl. [2] **5.** 446; Chem. C. **1865.** 1150; Berthelot,

J. **1867**. 344; J. pr. **104**. 301). Von ges. wässeriger HJ wird C_2H_2 bei gewöhnlicher T. nur langsam absorbirt unter Bildung von $C_2H_2, 2HJ$, welches bei 182° ohne Zersetzung flüchtig ist. Mit HBr bildet C_2H_2 bei 100° wahrscheinlich C_2H_2, HBr. Die entsprechende Cl-Verbindung ist fast stets in dem aus der Cu-Verbindung gereinigtem C_2H_2 vorhanden (Berthelot, J. **1864**. 487; C. r. **58**. 977; Bl. [2] **2**. 202; A. **132**. 122; J. pr. **29**. 419; Chem. C. **1864**. 853; Phil. Mag. [4] **29**. 305; Reboul, J. **1872**. 304; C. r. **74**. 947). C_2H_2 bildet mit O ein explosives Gemenge. Druck des detonirenden Gemisches 15,29 Atm., woraus sich berechnet die Verbrennungs-T. 3210 bis 4951° und spez. Wärme 80,27 bis 97,52 (Berthelot und Vieille, J. **1884**. 90; C. r. **98**. 545, 601; Bl. [2] **41**. 554). Einfluss von glühendem Pt- und Pd-Draht auf trockenes und feuchtes C_2H_2 enthaltendes Gemenge von O und Kohlenwasserstoffen Coquillon (J. **1878**. 367; C. r. **86**. 1197; **87**. 795). Schüttelt man C_2H_2 mit einer stark alkalischen wässerigen Lsg. von $KMnO_4$ unter allmählichem Zusatz des $KMnO_4$ und guter Kühlung, so enthält das Filtr. die K-Salze der Oxalsäure, Ameisensäure und CO_2, von denen Oxalsäure als direktes Oxydationsprodukt betrachtet werden kann: $C_2H_2 + O_4 = C_2H_2O$ (Berthelot, J. **1867**. 335; C. r. **64**. 34; Spl. **5**. 95; J. pr. **101**. 278; Chem. C. **1867**. 727). Mit CrO_3-Lsg. gibt C_2H_2 je nach der Konzentration Ameisensäure $+ CO_2$ oder Essigsäure (Berthelot, J. **1870**. 414; Bl. [2] **13**. 193). Mit Ozon gibt C_2H_2 CO_2 und HCOOH (Mailfert, J. **1882**. 224; C. r. **94**. 860, 1186). Mit Luft explodirt C_2H_2 bei Gegenwart glühender Metalle (Fe, Pt, Pd), die hierbei auf Weissglut erh. werden (Bellamy, J. **1885**. 665; C. r. **100**. 1460). Mit N gemengt verwandelt sich C_2H_2 unter dem Einfluss des elektrischen Funkens allmählich in HCN nach: $C_2H_2 + N_2 = 2HCN$ (Berthelot, J. **1868**. 300; A. **150**. 60; Z. **1869**. 129). C_2H_2 bildet mit NH_3 beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Pyrrol und NH_4CN (Dewar, J. **1877**. 445). Mit HCN bildet C_2H_2 beim Durchleiten durch glühende Röhren Picolin (Ramsay, J. **1877**. 436; Phil. Mag. [5] 241), was jedoch von Ljubawin nicht bestätigt werden konnte (J. **1885**. 666; B. **1885**. 481). Verhalten gegen Antimonchlorid Berthelot und Jungfleisch (J. **1869**. 385; C. r. **69**. 542; B. **1869**. 560; Spl. **7**. 252; Z. **1869**. 68), Sabanejeff (J. **1883**. 506; A. **216**. 251), Berthelot und Jungfleisch (J. **1883**. 506; C. r. **96**. 542). Palladiumchlorid wird leicht von C_2H_2 reduzirt (Gore, J. **1883**. 336; Ch. N. **48**. 295). Einwirkung auf Hg-Salze Kutscherow (J. **1883**. 512; Ch. C. **1883**. 23; J. **1881**. 346; B. **1881**. 1540). Bildet beim Einleiten in siedenden S Thiophen (V. Meyer, B. **1883**. 2176). Einwirkung auf K und Na, Bildung von Kalium- und Natriumacetylür und von Kalium- und Natriumkarburet Berthelot (J. **1866**. 514; A. ch. [4] **9**. 385; A. **138**. 245; **139**. 150; J. pr. **98**. 241, 298). Ueber die Einwirkung von $COCl_2$ Berthelot (J. **1870**. 415; Bl. [2] **13**. 9; A. **156**. 216), auf Essigsäureanhydrid, Chloressigsäure Prudhomme (J. **1870**. 438; A. **156**. 127; Z. **1870**. 379), auf Aldehyd Zeisel (J. **1878**. 371; A. **191**. 366). Verhalten gegen H_2SO_4 Berthelot (J. **1860**. 427), Lagermark und Eltekoff (J. **1877**. 362; B. **1877**. 637), Zeisel (J. **1878**. 371; A. **191**. 366), Lagermark und Eltekoff (J. **1879**. 555; B. **1879**. 693). Verbindet sich mit Blutfarbstoff in ähnlicher Weise wie CO (Bistrow und Liebreich, J. **1868**. 822; B. **1868**. 220). C_2H_2 wird

bei hoher T. sehr leicht zersetzt unter Bildung von Benzol und verwandter Kohlenwasserstoffe (Berthelot, J. 1866. 515; C. r. 62. 905, 947; A. 139. 272; J. pr. 98. 287; C. r. 63. 479, 515; A. 141. 173, 180). Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen mit C_2H_2 bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe (Crotonylen etc.) (Berthelot, J. 1866. 519), ebenso mit Butylen, Amylen etc. (Prunier, J. 1879. 318), Propylen. Hierbei bildet sich Isopren C_5H_8, das sich durch Kondensation in Terpilen, ein Terpen, umwandeln lässt (Berthelot, J. 1885. 698; A. ch. [6] 5. 136; Bouchardat, J. 1875. 389). Der H des C_2H_2 hat sauren Charakter und wird beim Durchleiten des Gases durch ammoniakalische Metallsalzlsgn. durch Cu, Ag, Hg ersetzt, unter Bildung unlösl., beim Erhitzen auf weniger als 100° und durch Schlag explodirender Niederschläge. Diese Metallverbindungen können mit Metallsalzen das Metall austauschen. Durch Säuren wird der Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt (Böttger, A. 109. 351; eingehend darüber Berthelot, J. 1866. 508; Bl. [2] 5. 191; A. 140. 314; Chem. C. 1866. 859).

Kohlenstoff und Sauerstoff.

C bildet mit O zwei Verbindungen: CO Kohlenoxyd; CO_2 Kohlendioxyd, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid.

Kohlenoxyd.

CO; MG. 27,93; 100 Thle. enthalten 42,85 C, 57,15 O.

Geschichtliches. CO wurde zuerst von Lasonne (Mém. Paris Acad. 1776) durch Glühen von ZnO mit Kohle erhalten. Die nähere Erforschung und eigentliche Entdeckung desselben ist jedoch den wiederholten Angriffen Pristley's gegen die antiphlogistische Theorie zu verdanken. Schon in seinem Sendschreiben an die damals noch lebenden Gründer der antiphlogistischen Chemie war es einer seiner Haupteinwürfe gegen die neuere Chemie, dass sogen. Frischschlacken (Finery cinder) oder Hammerschlag mit sorgfältig getrockneten Kohlen vermischt in der Glühhitze brennbare Luft im grössten Ueberflusse entwickeln, statt dass sich nach Lavoisier's System unter diesen Umständen lediglich kohlensaures Gas bilden sollte. Dieser Einwand gegen das antiphlogistische System bereitete den Anhängern Levoisier's grosse Schwierigkeiten und sie vermochten in der That zunächst nicht denselben zu beseitigen. Ade bemerkt in seiner Widerlegung Pristley's, „es sei bekannt, dass Kohlen den H halsstarrig zurückbehalten, vielleicht sei es unmöglich, ihn auf andere Art gänzlich zu scheiden, als wenn man ihn nöthigt, eine neue Verbindung einzugehen, daher könne es nicht überraschen, dass Kohle mit Hammerschlag eine gewisse Menge brennbares Gas (Kohlenwasserstoff ist gemeint!) zugleich mit dem kohlensauren Gas entwickelt." Dieser auch für die richtige Erkenntniss der Kohlenwasserstoffe überaus verwirrend wirkende Gegengrund wurde indess von Pristley 1800 überzeugend zurückgewiesen und selbst von

Woodhouse, einem eifrigen Vertheidiger der französischen Chemie, als unstatthaft befunden. Die Entdeckung, dass es sich um eine neue brennbare Gasart handelte, machte 1801 Cruickshank, als ihm die Abhandlung Pristley's zu Gesicht kam. „Aus diesen Versuchen lässt sich schliessen, dass 1. alle Metalloxyde, welche die Rothglühhitze vertragen, mit Kohlen gemischt in dieser Hitze nicht bloss kohlensaures Gas, sondern auch sehr viel brennbares Gas entwickeln, dass 2. diejenigen Metalloxyde, welche ihren O am schwersten fahren lassen, das meiste brennbare Gas geben, indess diejenigen, welche es am leichtesten hergeben, verhältnissmässig das meiste kohlensaure Gas entbinden, und dass 3. das kohlensaure Gas hauptsächlich zu Anfang des Prozesses, dagegen das meiste und reinste brennbare Gas zu Ende desselben übergeht." Seine eigenen Versuche zeigten, dass der Körper ein Oxyd in Gasform sei, „welches sich zum kohlensauren Gas gerade so verhalten muss, wie Salpetergas zu Salpetersäure" und das er „gasförmiges Kohlenstoffoxyd (gaseous oxyde of carbon)" nennt. Er ermittelte, dass es aus C und O besteht und auch bei der Zersetzung von CO_2 in sehr hoher T. durch Stoffe, die eine grosse Verwandtschaft zum O haben, entsteht.

Die Bestätigung dieser Entdeckung wurde von Guyton, Desormes und Clement (Gilb. **9.** 99; A. ch. **38.** 285) gegeben, und letztere untersuchten die neue Verbindung sehr ausführlich (Gilb. **9.** 409).

Bildung. Bildet sich, wenn Kohle oder C-haltige Körper bei ungenügendem Zutritt von O verbrennen, oder wenn CO_2 durch glühende Kohlen reduzirt wird. Hierbei hängt jedoch die Bildung des CO sehr von der T. ab. Während bei niederer T. stets CO_2 überwiegt, bildet sich bei Weissglut fast ausschliesslich CO (vergl. Barreswil, J. **1854.** 299; J. ph. [3] **25.** 172). CO_2 wird auch durch Cu und andere Körper bei höherer T. reduzirt (vergl. Limpricht in Fehling's Handwb. **3.** 1049). Durch Dissociation entsteht CO bei gewöhnlicher T. durch Einwirkung des elektrischen Funkenstromes auf CO_2 (W. Henry Dalton, A. W. Hofmann und Buff, J. **1860.** 28; A. **113.** 140; Deville, J. **1865.** 61; C. r. **60.** 317; Berthelot, Bl. **13.** 1, 90. [1870]; A. W. Hofmann, B. **23.** [2] 3303). Bei 1300° dissociirt CO_2 theilweise zu $CO + O$ (H. Deville, C. r. **59.** 873; J. **1863.** 31). Bei der Reduktion von Oxyden durch Kohle entsteht CO, wenn die T. hoch genug ist. So bildet sich CO durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen neben H (Clement und Desormes; Gilb. **9.** 423). Nach Long (A. **192.** 288) bildet sich zunächst nur CO_2, die dann erst zu CO reduzirt wird.

Bei der Gewinnung von P, As, K, Na, Zn, Fe, Ni etc. entsteht CO und es findet sich daher insbesondere in den Hochofengasen (Bunsen, P. A. **46.** 193; **50.** 81; vergl. auch in R. Wagner's Technologie die unter Theorie des Hochofens angegebene Literatur). CO bildet sich nach: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ beim Durchleiten von CO_2 mit H_2S durch glühende Röhren (Köhler, B. **11.** 205). In geringer Menge bildet sich CO auch bei der Oxydation von Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure in alkalischer Lsg. durch den O der Luft (Boussingault, J. **1862.** 505; A. ch. [3] **66.** 295; J. **1863.**

389; C. r. **57**. 885; F. Calvert, J. **1863**. 389; C. r. **57**. 873; Cloëz, J. **1863**. 389; C. r. **57**. 875).

Darstellung. Man erh. Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit konz. H_2SO_4 und leitet das sich entwickelnde Gasgemenge von CO und CO_2 zur Entfernung der letzteren über pulverförmigen gelöschten Kalk oder durch Natronlauge. Man erh. Ameisensäure mit konz. H_2SO_4 oder besser ein ameisensaures Salz (ameisensaures Blei) — letzteres trocken — wobei direkt reines CO entweicht: $HCOOH = H_2O + CO$. Man erh. 1 Thl. fein gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 9 Thln. konz. H_2SO_4, wobei man, sobald die Flüss. zu schäumen beginnt, das Feuer entfernt. Das sich entwickelnde Gas leitet man, da es nach Grimm und Ramdohr (J. **1856**. 438; A. **98**. 127) zuerst etwas SO_2 und CO_2 enthält, durch Natronlauge. Die Reaktion verläuft nach: $FeK_4(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$ (Fownes, Rul. Mag. J. **24**. 21; A. **48**. 38). Durch Reduktion von CO_2 mittelst Zn bei schwacher Glühhitze im Verbrennungsrohr (Noack, B. **16**. 75). Man erh. ein Gemenge von Zn-Staub und 3 Thln. Kreide mässig stark (H. Schwarz, B. **19**. 1141).

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Gas, entzündlich, verbrennt mit schön hellblauer Flamme zu CO_2. Es unterhält selbst die Verbrennung nicht. Lässt sich bei einem Druck von 2790 Atm. noch nicht verdichten (Natterer, J. **1854**. 88; A. W. **12**. 198). Dehnt sich CO unter 300 Atm. Druck bei einer T. von —29° plötzlich aus, so bilden sich durch partielle Verflüssigung intensive Nebel (Cailletet, J. **1877**. 68; C. r. **85**. 1217; Wroblewsky und Olszewsky, P. A. [2] **20**. 256). Siedet unter 760 mm Druck bei —190°, erstarrt unter 100 mm Druck bei —199° (Wroblewsky, M. **6**. 237). Siedet bei:

Druck	T.	Druck	T.
35,5 Atm.	139,5 (kritischer Punkt)	16,1 Atm.	154,4
25,7 „	145,3	14,8 „	155,7
23,4 „	147,7	16,3 „	158,2
21,5 „	148,8	4,6 „	172,6
20,4 „	150,0	1,0 „	190,0
18,1 „	152,0	Vakuum	211,0 (Erstarrungspunkt)

Zwischen —139,5 und 190° ist das flüss. CO durchsichtig und farblos. Evakuirt man langsam, so erstarrt es zu einer durchscheinenden, festen Masse, bei raschem Evakuiren schneeig. Bei Druckerhöhung auf 1 Atm. schmilzt es wieder (K. Olszewsky, J. **1884**. 371; C. r. **99**. 706).

SG. 0,9674. Molekularwärme 0,0686 K (Regnault), 0,0678 K (Wiedemann). Verbrennungswärme 699 K (Dulong, C. r. **7**. 871, 1838), 525 K (Grassi, J. pr. **36**. 193, 1845), 683 K (Andrews, Phil. Mag. [3] **32**. 321, 1848), 681,7 K (Berthelot, A. ch. [5] **13**. 11, 1878), 683 K in der „calorimetrischen Bombe" auf konstanten Druck berechnet (Berthelot, A. ch. [5] **23**. 177, 1881), 66,8 K (Thomsen, Thermochem. Unters. **2**. 284), 679,6 K (Thomson), in runder Zahl 680 K (Ostwald, Lehrb. **2**. I. 173). Bildungswärme

aus $CO + O = CO_2$ $+680$ K und $C + 2O = CO_2$ $+943$ K folgt $C + O = CO$ $+263$ K (Ostwald l. c.), 296 K (Favre und Silbermann, A. ch. [3] **34**. 450), 301,5 K (Thomsen, B. **1873**. 1553).

Absorptionskoeffizient α in H_2O.

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	5,6	0,028636	0,028691	+0,000055
2	8,6	0,027125	0,027069	—0,000056
3	9,0	0,026855	0,026857	+0,000002
4	17,4	0,023854	0,023642	—0,000212
5	18,4	0,023147	0,023414	+0,000267
6	22,0	0,022907	0,022863	—0,000044

Hieraus erhält man die Interpolationsformel: $\alpha = 0{,}0032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2$; diese gibt für 0 bis 20°:

t	α	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$	t	α	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$
0	0,032874		10	0,026353	
		0,000800			0,000471
1	0,032074		11	0,025882	
		0,000767			0,000439
2	0,031307		12	0,025443	
		0,000734			0,000406
3	0,030573		13	0,025037	
		0,000701			0,000370
4	0,029872		14	0,024664	
		0,000669			0,000340
5	0,029203		15	0,024324	
		0,000636			0,000307
6	0,028567		16	0,024017	
		0,000603			0,000274
7	0,027964		17	0,023743	
		0,000570			0,000242
8	0,027394		18	0,023501	
		0,000537			0,000209
9	0,026857		19	0,023292	
		0,000504			0,000176
10	0,026353		20	0,023116	

(Bunsen, A. **93**. 1).

Absorptionskoeffizient α in Alkohol.

	t	α	Abweichung vom Mittel
1	2,0°	0,20356	—0,00087
2	7,0	0,20526	+0,00083
3	12,9	0,20416	—0,00027
4	16,2	0,20566	+0,00123
5	19,2	0,20341	—0,00102
6	24,0	0,20452	+0,00009

Der Koeffizient ist daher innerhalb 0 bis 25° derselbe und beträgt im Mittel 0,20443 (Carius, J. **1855**. 280; A. **94**. 135).

Spectrum Ciamician (M. **1**. 636), Wesendonck (P. A. [2] **17**. 436).

Chemisches Verhalten. CO ist sehr giftig und veranlasst Schwindel, Ohnmacht, schliesslich den Tod. Es verdrängt den O aus dem Blute und verhindert mehr und mehr dessen Aufnahme durch Bildung einer durch denselben nur äusserst schwierig zersetzbaren, in kryst. Zustande isolirbaren Verbindung, dem Kohlenoxydhämoglobin (Hoppe-Seyler, J. **1867**. 800). Letzteres ist leicht im Spectralapparate nachzuweisen. Die zwischen den Linien D und E liegenden Absorptionsbanden des Kohlenoxydhämoglobinspectrums verändern sich durch Zusatz von Schwefelammonium nicht, während die ähnlichen Banden des Oxyhämoglobins hierdurch in eine verschmelzen (Vogel, B. **1878**. 235). Fe absorbirt in dunkler Rothglut 4,15 Vol. CO, das es beim Glühen im Vakuum wieder entlässt. Ebenso Ag und Au frisch aus ihren Oxyden reduzirt (Graham, J. **1866**. 50; Phil. Mag. [4] **32**. 503). Geschmolzenes Cu absorbirt CO, gibt es aber beim Erkalten wieder ab (Caron, J. **1866**. 252; C. r. **63**. 1129; vergl. auch Matthiessen und Russel, J. **1862**. 647; Phil. Mag. [4] **22**. 81). Leitet man über fein vertheiltes, durch Reduktion von Nickeloxyd durch H bei etwa 400° erhaltenes Ni einen langsamen Strom von CO, so wird das Gas, wenn die T. auf etwa 100° gesunken ist, lebhaft absorbirt, und es verflüchtigt sich eine in einer Kältemischung kondensirbare, bei 43° siedende, farblose, stark lichtbrechende Flüss. von der Zusammensetzung $Ni(CO)_4$, das Kohlenoxydnickel (L. Mond, E. Langer und F. Quincke, B. **23**. III. 628; Soc. **1890**. I. 749). Ganz ähnlich verhält sich reduzirtes Fe, die hier entstehende Verbindung lässt sich jedoch nicht isoliren (L. Mond, F. Quincke, B. **24**. 2248). CO wird von einer Lsg. von Kupferchlorür in konz. HCl oder NH_3 vollständig absorbirt, indem eine in farblosen, perlglänzenden Blättchen kryst. Verbindung, wahrscheinlich $Cu_2Cl_2CO + 2H_2O$, entsteht (Leblanc, C. r. **30**. 488). Nach Thomas (Ch. N. **37**. 6) eignet sich hierzu am besten eine Lsg., die man folgendermassen bereitet: 6 g kryst. $CuCl_2$ werden unter Zusatz von 20 ccm konz. HCl und 10 ccm H_2O durch Cu reduzirt und hierauf noch 30 ccm H_2O hinzugefügt. Die Lsg. entlässt beim Erwärmen alles CO. Auch mit Platinchlorür bildet CO eine kryst. Verbindung (Schützenberger, C. r. **66**. 666; C. r. **70**. 1134; A. ch. [4] **21**. 350; Spl. **8**. 242). CO addirt im Lichte Cl und Br unter Bildung von $COCl_2$ und $COBr_2$. Bei Einwirkung des galvanischen Stromes auf CO bildet sich ein braunes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung C_4O_3, llösl. in H_2O und Alk., unlösl. in Ae., das sauer reagirt und bei 300 bis 400° in $CO_2 + CO$ zerfällt unter Hinterlassung eines Rückstandes von der Zusammensetzung C_8O_3 (Berthelot, J. **1861**. 107; C. r. **82**. 1360; J. **1876**. 215; Bl. [2] **26**. 102; vergl. auch Brodie, A. **114**. 6). CO zerfällt bei Glühhitze in Kohle und CO_2 nach: $2CO = C + CO_2$ (Deville, J. **1864**. 128; J. **1865**. 61; Berthelot, A. ch. [6] **24**. 126). H_2O-freie HCN absorbirt in der Kälte lebhaft CO und entlässt es wieder bei gewöhnlicher T. (Böttinger, B. **1877**. 1122). CO ist bei hoher T. ein kräftiges Reduktionsmittel (vergl. die in Wagner's Handb. d. Technologie 14. Aufl. S. 198 unter Theorie des Hochofenprozesses angeführte Literatur), wird jedoch weder im zerstreuten Tageslicht noch im Sonnenlichte durch O oxydirt (Remsen und Southworth, Sill. Am. [3] **11**. 136). Durch Chromsäurelsg. leicht in CO_2 überzuführen (Ludwig, A. **162**. 47). Auch Untersalpeterräure wirkt oxydirend, verbindet sich jedoch damit zum Theil

zu einer sehr flüchtigen, durch H_2O leicht zersetzlichen Flüss. (Hasenbach, J. pr. [2] 4. 1). Bildet mit Alkalien direkt ameisensaure Salze (Berthelot, J. **1861**. 107; A. **97**. 125; Geuther und Fröhlich, A. **202**. 317). Natriumamid bildet Cyannatrium (Beilstein und Geuther, J. **1858**. 118; A. **108**. 88), Magnesiumstickstoff bei heftigstem Glühen CN, MgO und Kohle (Briegleb und Geuther, J. **1862**. 103; A. **123**. 228). CO wird reduzirt durch K und Na in der Glühhitze (Gay-Lussac und Thénard, Recherches **1**. 266). Bei 80° verbindet es sich mit Kali zu Kohlenoxydkali (Wöhler, A. **49**. 361; Kühnemann, J. **1864**. 180; Brodie, A. **113**. 358; Lerch, A. **124**. 20). Metallisches Fe reduzirt CO in der Glühhitze (Stammer, J. **1851**. 307; P. A. **82**. 135).

Erkennung. CO wird bei der Gasanalyse durch Absorption in HCl-haltiger Lsg. von Cu_2Cl_2 bestimmt. Ueber Nachweis im Blut s. o. Kleine Mengen von CO in Luft werden bei Abwesenheit von H_2S und NH_3 durch Palladiumchlorür erkannt. In 10 l Luft sind 0,05‰ nachweisbar. Kleinste Mengen von CO erkennt man auch durch Uebertragung auf verdünntes Blut und spektroskopische Untersuchung des letzteren.

Kohlendioxyd.

Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid, Spiritus sylvestris (van Helmont), Gas sylvestre, Fixe Luft (Black), Kreidesäure, Acide carbonique (Lavoisier).

CO_2; O=C=O; MG. 43,89; 100 Thle. enthalten 27,27 C, 72,73 O.

Geschichtliches. Mit der einzigen den Alten als solche bekannten Säure, der Essigsäure, bewirkten schon die Israeliten das Aufbrausen des Kalkes (Spr. Salom.). Plinius rechnet unter seine „spiritus letales“ die natürlichen CO_2-Quellen Italiens. Libavius führt den säuerlichen Charakter der Mineralquellen auf einen flüchtigen Spiritus zurück, der als begeisterndes Prinzip und nicht als ein ponderabler Bestandtheil darin enthalten sei. van Helmont (1577 bis 1644) unterschied von der gewöhnlichen Luft den „spiritus sylvestris“, der nach ihm sich entwickelt aus kalkiger Substanz und Alkalien mit Säuren, aus brennenden Kohlen, bei der Gährung, und der in der Hundsgrotte und an anderen Orten die erstickende Wirkung ausübt, ferner in den Wässern von Spaa vorkommt, und auf die Flamme erlöschend wirkt. F. Hoffmann hält die Luft der Säuerlinge für eine Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet, und weiss, dass sie das Fe in den Stahlwässern gelöst erhält, welches bei ihrem Entweichen niederfällt. Hales 1727, Boërhave 1732, Venel hielten gegenüber Hoffmann CO_2 mit atmosphärischer Luft identisch. Black zeigte 1757, wie die chemischen Eigenschaften und Wirkungen des CO_2 auf Athmung und Verbrennung von der gemeinen Luft verschieden sind, dass dieselbe Luftart, welche er aus kohlensauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, sich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei der Athmung bildet. Als das hauptsächlichste Kennzeichen dieser Luft betrachtet er ihr Vermögen, Alkalien zu binden und Kalkwasser zu trüben. Von ihm stammt der Name „fixe Luft“. Diese Kenntnisse wurden bezüglich der Wirkung auf Al-

kalien, der Bildung bei Gährung und Fäulniss, ihrer antiseptischen Wirkung, des Vorkommens in der Atmosphäre, in Mineralwässern und in frisch gelassenem Blute erweitert durch Macbride (1764), Cavendish, Experiments on air (Phil. Trans. 1766 und 1784), Lane 1769, Pristley und endlich durch Bergman, welcher eine sehr vollständige Monographie über diesen Gegenstand gab (Opusc. I. 1. De acido aëreo. Ed. II. 1788): 1. Quid per aërem fixum intelligatur. 2. Quomodo purus adquiritur aër fixus. 3. Qualitates acidi generales. 4. Aqua aërata. 5. Aër fixus sapore gaudet acido. 6. Aër fixus instar acidi debilis reagit. 7. Alcali vegetabile aëratum. 8. Alcali minerale aëratum. 9. Alcali volatile aëratum. 10. Terra ponderosa aërata. 11. Calx aërata. 12. Magnesia aërata. 13. Argilla aërata. 14. Ferrum aëratum. 15. Zincum aëratum. 16. Magnesium aëratum. 17. Aëris fixi et reliquorum metallorum copulationes tentatae. 18. Aërem fixum liquores inflammabiles avide absorbent. 19. Aër fixus alcalibus putis saluta dejicit. 20. Aëris fixi attractiones electivae. 21. Aëris fixi attractiones electivae duplices. 22. Aër fixus verum est acidum. 23. Num aciditas aëri fixo sit essentialis. 24. Acidi aërei gravitas specifica. 25. Acidum aëreum ignem extinguit. 26. Acidum aëreum animalia necat.

Bald nach der Entdeckung des O erkannte Lavoisier 1781 die Natur des CO_2: „Bei diesen Versuchen (Verbrennung von C) verbindet sich der säureerzeugende Grundstoff eines der Bestandtheile der Lebensluft (O) mit dem Kohlenstoff und macht damit feste Luft; der Stoff des Feuers und der Wärme hingegen, der andere Bestandtheil der Lebensluft, macht sich mit den Merkmalen, die ihm eigen sind, mit Wärme und Licht los. Das Verbrennen der Kohlen ist also ein Spiel verschiedener Verwandtschaftsstufen des säureerzeugenden Grundstoffs, es beweist, dass der säureerzeugende Grundstoff näher mit dem Kohlenstoff verwandt ist als mit dem Feuer- und Wärmestoff; noch mehr, es beweist, dass die Kohlensäure aus der Verbindung eben dieses Kohlenstoffs mit dem säureerzeugenden Grundstoff entsteht; ebenso wie Vitriol- und Phosphorsäure aus der Verbindung des Schwefels und Phosphors mit diesem Grundstoff entstehen“ (aus Mém. de l'acad. r. d. sciences **1781**. 448 bis 467; in Cr. A. **1788**. [9] 552; vergl. auch Lavoisier, Cr. A. **1788**. [10] 55). (Zur Geschichte des CO_2 vergl. auch Kopp.)

Vorkommen. 1. Findet sich in der Atmosphäre als ein Bestandtheil derselben (siehe Bd. I. S. 449). — 2. Findet sich in sehr grossen Mengen im Meerwasser (O. Jacobsen, J. **1876**. 214; B. **1876**. 1793). Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition über den Luft- und CO_2-Gehalt des Seewassers Tarnoë (J. **1879**. 1258; J. pr. [2] **19**. 404; **20**. 44). Das Auftreten freier CO_2 gehört zu den Ausnahmen, gewöhnlich ist weniger CO_2 vorhanden, als die Annahme der CO_2-Verbindungen als Dikarbonate erfordern würde (W. Dittmar, J. **1882**. 1940; J. Walther und P. Schirlitz, J. **1886**. 2316; Z. geol. Ges. **38**. 316). — 3. Im Humusboden und in der Ackererde. Untersuchung des CO_2-Gehaltes der Bodenluft E. Wollny (J. **1880**. 1317; Landw. Vers. **25**. 373; Ch. C. **1889**. II. 346; Landw. Vers. **36**. 197), J. A. Müller (Ch. C. **1889**. II. 947). — 4. Entströmt an vielen Orten als solche der Erde. Im Brohlthal am Rhein, im Lahnthal, Ems, Pyrmont, im Rheinbett an vielen Stellen, Rhenser Brunnen etc., besonders berühmt die Hundsgrotte bei

Neapel, Fernae in Südpersien (H. Winklehner, Ch. C. **1892**. II. 750). — 5. Tritt in allen Stadien der vulkanischen Thätigkeit, speziell am Vesuv, auf (Diego Franco, J. **1873**. 1229; A. ch. [4] **30**. 780). In den Eruptionsgasen der excentrischen, am Fusse des Vesuvs gelegenen Eruptionsstellen tritt CO_2 nicht auf (Diego Franco l. c.). Die noch thätigen Vulkane in Amerika stossen CO_2 in enormer Menge aus. — 6. Findet sich gelöst in allem Quellwasser und Brunnenwasser, und ertheilt diesem den erfrischenden Geschmack, besonders reichlich in den „Säuerlingen“. — 7. Eingeschlossen in Mineralien meist in komprimirtem oder verflüssigtem Zustande (Brewster, Simmler, Sorby, Vogelsang, Geissler). Durch Bestimmung des kritischen Punktes kann CO_2 als Einschluss in vielen Mineralien nachgewiesen werden (W. N. Hartley, J. **1876**. 1215; Soc. **1876**. [1] 137; **1876**. [2] 237), ebenso in dem Quarz und Amethyst vom Ural (A. Karpinskij, J. **1882**. 1519; Z. kryst. **6**. 280). — 8. Im Blute. Sowohl venöses als arterielles Blut gibt im luftleeren Raum CO_2 ab (Brande, B. J. **1**. 124). 100 Vol. arterielles Blut enthalten 34,3, venöses 43,5 Vol. CO_2. Das Blut soll zwar kein freies CO_2 enthalten, es jedoch absorbiren können (Gmelin, Tiedemann, Mitscherlich, B. J. **15**. 447). Die Anwesenheit des CO_2 im Blut beruht auf der Anwesenheit der Alkalien (P. Bert, J. **1878**. 995; C. r. **87**. 628). Der flüss. Theil des Blutes enthält weniger CO_2 als unter gewöhnlichem Druck ges. Serum (Setschenoff, J. **1878**. 996; B. **1878**. 417). — 9. In chemisch gebundenem Zustande, so an MgO, BaO, FeO, PbO gebunden, besonders aber an CaO, als Kalkspath, Marmor, Kreide, Dolomit, Magnesit, Spatheisenstein, Strontianit, Zinkspath etc. In diesem Zustand macht CO_2 einen Hauptbestandtheil der festen Erdrinde und des Ackerbodens aus. Die festen Schalen der Muscheln (Austern), Gehäuse der Schnecken, die Korallen sind wesentlich $CaCO_3$, auch die Knochen enthalten $CaCO_3$.

Bildung. 1. Durch Oxydation von C (Diamant, Graphit, Kohle) vergl. daselbst. — 2. Durch Oxydation von CO. Diese kann durch einen glühenden Pt-Draht eingeleitet werden (Bunsen, J. **1867**. 39; P. A. **131**. 161). — 3. Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf C in der Glühhitze (A. Naumann und C. Pistor, J. **1885**. 454; B. **1885**. 1647, 2724, 2894). Es entsteht hierbei zunächst CO_2, welche durch weitere Einwirkung des C zu CO reduzirt wird (J. H. Long, J. **1878**. 226; A. **192**. 288). — 4. Bildet sich beim Ueberleiten von SO_2 und CS_2 über glühendes Cu (A. Eilsart, J. **1885**. 456; Ch. N. **52**. 183), ebenso beim Ueberleiten von SO_2 über Kohle bei hoher T. (Eilsart l. c.). — 5. Beim Stoffwechsel der Thiere und Pflanzen, und findet sich dann in der Athemluft (erste Beobachtungen vergl. Geschichtliches). Die ausgeschiedene Menge ist bei Tag und Nacht verschieden (Cothupe, B. J. **20**. 558; L. und E., Phil. Mag. **14**. 401). Ein ausgewachsener Mensch verliert täglich 27,8 Loth C durch Haut und Lunge in Gestalt von CO_2 (Liebig, B. J. **23**. 602; Thierphysiol.). An sich selbst fanden Brunner und Valentin (B. J. **24**. 663; Pharm. Centr. **1843**. 757 und 765) 8,9 bis 11 g weggegangenen C pro Stunde, die ausgeathmete Luft enthält im Mittel 0,8516 Vol. CO_2 für jedes Vol. O. (Vergl. ferner über die Bildung von CO_2 beim Athmen Charling, B. J. **23**. 602; Andral und Gavarzet, B. J. **24**. 663). In Pflanzen kommt freie CO_2 als

Resultat der inneren Oxydation vor (Berthelot und André, J. 1885. 1789; C. r. 101. 24). — 6. Bei der Gährung und Fäulniss. Die alkoholische Gährung des Zuckers unter dem Einfluss der Hefe verläuft nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Es bilden sich dabei jedoch Nebenprodukte (Glycerin, Bernsteinsäure etc.), durch welche das Mengenverhältniss der gebildeten CO_2 etwas verschoben wird. Auch bei anderen Gährungen (schleimige Gährung, Glyceringährung etc.) tritt CO_2 als Hauptprodukt auf. Das aus Sümpfen aufsteigende Gas besteht hauptsächlich aus CH_4 und CO_2 zu ungefähr gleichen Theilen (P. und A. Thénard, J. 1873. 118; C. r. 76). — 7. Aus kohlensauren Salzen durch Dissociation bei hoher T. $CaCO_3$ zersetzt sich beim Glühen in CaO und CO_2. Das Nähere über den Gleichgewichtszustand nach der Berechnung von Le Chatelier vergl. Allgemeiner Theil. — $BaCO_3$ wird in einem mit Holzkohle gespeisten Glühofen beim Ueberleiten eines trockenen indifferenten Gases zersetzt. Die Minimalspannung des CO_2 beträgt 22 mm Hg (Isambert, J. 1878. 124; C. r. 86. 383). — 8. Aus kohlensauren Salzen in der Glühhitze unter dem Einfluss anderer Körper. Aus glühendem $BaCO_3$ und K_2CO_3 wird durch Wasserdampf CO_2 unter Bildung von BaO oder KOH ausgetrieben. Beim Kochen einer wässerigen Lsg. von K_2CO_3 entwickelt sich ebenfalls CO_2. Eine geringe Menge wird auch schon bei gewöhnlicher T. ausgetrieben (H. Rose, J. 1852. 305; P. A. 86. 99, 279; A. 84. 215). Aus $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$ wird durch SiO_2 unter Mitwirkung von siedendem H_2O CO_2 ausgeschieden, aus $MgCO_3$ treibt schon siedendes H_2O CO_2 aus (G. Bischof, J. 1850. 790; Verh. der rhein. Naturf. Ges. Bonn 1849; J. Min. 1849. 725). — 9. Aus kohlensauren Salzen in Lsg. H_2O treibt aus Karbonaten fast aller Metalloxyde eine gewisse Menge CO_2 aus, welche dann durch H_2O ersetzt wird (H. Rose, J. 1851. 300; 1852. 305; P. A. 82. 545; J. pr. 53. 114; A. 80. 231; P. A. 85. 107; J. pr. 55. 295; A. 84. 107; P. A. 85. 304; J. pr. 55. 458; A. 84. 212). Bildet sich entsprechend dem Massenwirkungsgesetz beim Hindurchleiten von H_2S durch gelöste kohlensaure Salze (Henry, B. J. 6. 92; Journ. chim. méd. 1. 257, 328). Gelöster doppelkohlensaurer Kalk giebt an der Luft, wenn mehr als zwei bis drei Zehntausendstel in der Lsg. anwesend sind, CO_2 ab und $CaCO_3$ scheidet sich ab. Beträgt die Menge ein Zehntausendstel oder weniger, so wird selbst im Vakuum kein CO_2 abgegeben (Bineau, J. 1857. 85; A. ch. [3] 51. 290). — 10. Aus kohlensauren Salzen wird CO_2 durch stärkere Säuren vollständig ausgetrieben (vergl. Darstellung). In der Natur wird aus $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$ durch SiO_2 und siedendes H_2O CO_2 ausgetrieben. Finden sich nämlich Kalksteinlager und quarzhaltige Gesteine in der Tiefe von 8600 m, wo nach dem Gesetz der T.-Zunahme im Erdinnern schon Siedehitze herrscht, und tritt H_2O zu, so muss hier CO_2 entbunden werden; dies kann aber schon innerhalb des Thonschiefergebirges der Fall sein (Bischof, J. 1850. 790; J. Min. 1849. 725). Das in den Karbonaten gebundene und das zur Kohlenbildung verbrauchte CO_2 soll einst vollständig in der Atmosphäre enthalten gewesen sein (T. Sterry-Hunt, J. 1878. 1280; C. r. 87. 452).

Darstellung. CO_2 wird durch Zersetzung von Karbonaten, Kalkspath, Kreide, Marmor, Magnesit durch Glühen oder mit H_2SO_4 oder

HCl in den gebräuchlichen Gasentwickelungsapparaten dargestellt. Unreinigkeiten beseitigt man je nach Umständen durch Waschen des Gases mit H_2O (HCl, H_2SO_4), $NaHCO_3$ (HCl, H_2SO_4), durch $KMnO_4$ (H_2S und Kohlenwasserstoffe). Das aus Kreide oder Kalkstein durch verd. H_2SO_4 entwickelte, widerlich riechende CO_2 wird geruchlos durch Leiten über Holzkohle (Stenhouse, J. **1858**. 70; A. **106**. 125; D. **148**. 461; J. Förster, J. **1879**. 1107).

Zur Darstellung reiner CO_2 empfiehlt H. Reinsch (J. **1863**. 145) den Kalkstein oder Dolomit vorher schwach zu glühen, so dass nur die bituminösen Bestandtheile zerstört werden. Zur Darstellung reiner CO_2 tropft man eine Lsg. von $NaHSO_4$ auf Marmor in Stücken (H. Bornträger, Ch. C. **1890**. I. 973; Fr. **29**. 140). Ein sehr reines Gas erhält man durch Zersetzung von Na_2CO_3 mit verd. H_2SO_4. Um luftfreies Gas zu erhalten, schmilzt man ein Gemenge von K_2CO_3 und Na_2CO_3 und wendet davon grobe Stücke zur Zersetzung an. Apparat von Kreusler.

Physikalische Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Gas, nicht brennbar, welches bei niederer T. und hohem Druck sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüss. verdichten lässt, die bei weiterer Abkühlung zu einer eisartigen oder schneeigen Masse erstarrt.

Kompression des Gases. CO_2 folgt wie SO_2 bei vermehrtem Druck nicht dem Mariotte'schen Gesetz (Baron Wrede; B. J. **21**. 74; vergl. auch Atomgewichtsbestimmung von C). CO_2 ist nach Regnault stärker kompressibel als der Funktion $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1 = 0$ (Mariotte's Gesetz) entspricht. Der Ausdruck ist einer verwickelten Funktion des Druckes und der T. gleichzusetzen. Für dieselbe gilt die Interpolationsformel $\frac{v}{m} = 1 + A(m-1) + B(m-1)^2$, worin m das Verdichtungsverhältniss, v das Verhältniss der Druckkräfte bedeutet und die Koeffizienten A und B folgende Werthe erhalten:

	log.
A	$\overline{3},9310399$
B	$\overline{6},8624721$

Hieraus ergeben sich für das Verdichtungsverhältniss m folgende Druckkräfte:

m	Atm.	m	Atm.	m	Atm.
1	1,00000	8	7,51936	15	13,18695
2	1,98292	9	8,38152	16	13,92608
3	2,94873	10	9,22620	17	14,64771
4	3,89736	11	10,05345	18	15,35148
5	4,82880	12	10,86324	19	16,03733
6	5,74296	13	11,65541	20	16,70540
7	6,63985	14	12,43018		

(Regnault, J. **1847**. 135; Rél. etc. Paris 1841. 329).

Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz.

P	P'	$\frac{P'}{P}$	$\frac{PV}{P'V'}$
mm	mm		
774,03	1550,63	2,03	1,00722

(Regnault, J. **1863**. 89; Rél. etc.). Bei 8,5° und Anfangsdruck 71,537 ist $\frac{pv}{p_1 v_1} = 1{,}00061$, bei 98,9° und 71,053 Druck = 1,0026, bei 9,0° und 72,055 Druck = 1,0064; bei 98,4° und 72,100 Druck = 1,0021, so dass CO_2 bei 100° nur wenig vom Mariotte'schen Gesetz abweicht (Amagat, J. **1869**. 70; C. r. **68**. 1170).

Berechnung der Zusammendrückbarkeit des CO_2 bei 100° aus Angaben Regnault's P. Blaserna (J. **1865**. 41; P. A. **126**. 594; J. **1869**. 70; C. r. **69**. 132).

Setzt man den Ausdehnungskoeffizienten der Luft = 0,00367, so erhält man für CO_2 bei 0° 0,003724, bei 50° 0,003704, bei 100° 0,003695, bei 150° 0,003690, bei 200° 0,003687, bei 250° 0,003682; für die Zusammendrückbarkeit $\frac{pv}{p_1 v_1}$ erhält man bei 8° 1,0065, bei 50° 1,0036, bei 100° 1,0023, bei 150° 1,0014, bei 200° 1,0008, bei 250° 1,0006. Demnach nimmt mit steigender T. die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze regelmässig ab, wie der Ausdehnungskoeffizient, welch letzterer seinen Grenzwerth nahezu in demselben Moment erreicht, in welchem das Gas dem Mariotte'schen Gesetz zu folgen beginnt (E. H. Amagat, J. **1871**. 55; C. r. **73**. 183). Zusammendrückbarkeit und Verhältniss zum Mariotte'schen Gesetz vergl. auch Mascart (J. **1874**. 178; C. r. **78**. 617; P. A. **153**. 149).

Für das Verhalten von CO_2 in Bezug auf Druck, Vol. und T. kann man folgende Formel aufstellen: $p = R\frac{T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}$, worin R, c, α, β konstant sind. Für die Atm. als Druckeinheit, für das Vol. des CO_2 unter dem Druck von 1 Atm. und der T. 0° ist $R = \frac{1{,}00682}{T_0} = 0{,}003688$, $c = 2{,}0935$, $\alpha = 0{,}000843$, $\beta = 0{,}000977$. Wählt man dagegen als Druckeinheit den Druck von 1 kg auf 1 qm und als Volumeneinheit 1 cbm, indem man dabei voraussetzt, dass die betrachtete Menge CO_2 = 1 kg sei, so wird R = 19,273, c = 5533, $\alpha = 0{,}000426$, $\beta = 0{,}000494$ (R. Clausius, J. **1880**. 56; P. A. [2] 9. 337).

Beziehung zwischen Druck, Vol. und T. von CO_2:

Volumen bei konstantem Druck.

	P	Volumina bei			
		18,5°	49,5°	99,8°	183,8°
1	10	9250	—	—	—
2	12,5	7320	7600	—	—
3	15	6140	6350	6585	6775
4	20	4420	4600	4775	4880
5	25	3260	3555	3760	3880
6	30	2645	2880	3065	3220
7	35	2190	2410	2590	2740
8	40	1780	2065	2245	2380
9	45	1500	1785	1990	2100
10	50	1595	1560	1765	1900
11	55	—	1360	1509	1720
12	60	—	1200	1425	1565
13	65	—	1055	1280	1415
14	70	—	935	1170	1290
15	75	—	830	1075	1195
16	80	—	745	—	1115
17	85	—	650	—	1045
18	90	—	600	—	995
19	100	—	—	—	910

Druck bei konstantem Volumen.

	V	Drucke bei			
		18,5°	49,5°	99,8°	183,8°
1	11000	8,8	—	—	—
2	10000	9,5	—	—	—
3	9000	10,3	10,7	—	—
4	8000	11,5	12,0	—	—
5	7000	13,0	13,5	14,0	14,5
6	6000	15,05	15,65	16,30	16,75
7	5000	17,75	18,45	19,0	19,50
8	4000	21,85	22,55	23,55	24,35
9	3500	24,10	25,35	26,65	27,65
10	3000	27,40	29,00	30,55	32,00
11	2500	31,50	33,85	36,05	38,05
12	2000	37,05	40,90	44,50	47,00
13	1500	44,75	51,25	57,75	62,00
14	1000	—	67,20	—	89,00

Als Anfangsvolumen wird dasjenige betrachtet, welches das Gas bei 760 mm und der T. des Versuchs einnimmt. Die in den Tabellen aufgeführten Vol. V sind mit 10^{-5} zu multipliziren (F. R. Roth, J. **1880**. 57; P. A. [2] **11**. 1 bis 36).

Zusammendrückbarkeit von CO_2.

t	Werthe von $\frac{pv}{p_1 v_1}$		
	zwischen 39,40 und 92,10 Atm.	zwischen 157,80 und 328,90 Atm.	zwischen 328,90 und 418,40 Atm.
34,9°	3,126	0,549	0,804
39,8	2,336	0,562	0,815
49,9	1,637	0,602	0,821
70,1	1,312	0,701	0,840
100,1	1,198	0,929	0,870

(E. H. Amagat, J. **1880**. 63; C. r. **90**. 995).

Anfangsdruck	Werthe von $\frac{pv}{p_1 v_1}$ für $v = 2v$, bei			
	50°	100°	200°	300°
0,725	1,0037	1,0021	1,0009	1,0003
1,445	1,0075	1,0048	1,0025	1,0015
2,850	1,0145	1,0087	1,0040	1,0020

(E. H. Amagat, J. **1881**. 68; C. r. **93**. 306).

Verdichtung, Siedepunkt und Schmelzpunkt. CO_2 lässt sich bei 3° unter 79 Atm. Druck zu einer Flüss. kondensiren, wobei das Gas nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetz folgt. Die nach der Dichtigkeit des Gases berechnete Anzahl Atm. ist geringer als die am Manometer sich anzeigende.

Zwischen 0 bis 30° dehnt sich das flüss. CO_2 um das Fünfzigfache aus. Wird flüss. CO_2 auf die Kugel eines Weingeistthermometers gebracht, so zeigt dieses —75° (Thilorier, B. J. **15**. 107; J. pr. **3**. 109). Die Dampfspannung beträgt bei

—20	0	30°
20	36	73 Atm.

Wird flüss. CO_2 in einem feinen Strahl gegen ein Alk.-Thermometer gespritzt, so zeigt dieses —90°. Wird das flüss. CO_2 mit Ae. gemischt, so sinkt die T. noch tiefer und man kann Hg leicht gefrieren lassen. Durch Spritzen eines Strahles flüss. CO_2 in ein Glas erhält man es fest (Thilorier, B. J. **16**. 85; J. pr. **6**. 70). Die Dampfspannung beträgt bei

0	8,3	19	30°
36	45	60	75 Atm.

Durch Zusatz von viel Ae. kann man mit festem CO_2 —98,3° erhalten. Mit Alk. erhält man —81°, im Vakuum —93,3 (Mitchel, B. J. **22**. 75; A. **37**. 345). S. bei 767,3 mm Hg —77,92°, —77,75°, —78,16° (Regnault, J. **1850**. 37; A. ch. [3] **26**. 257; C. r. **28**. 325; P. A. **77**. 99; J. pr. **47**. 188).

Die Formel für die Spannkraft F der Dämpfe $\log F = a + b\alpha^{t+26} + c\beta^{t+26}$ erfordert für CO_2 die Konstanten a = +5,6771989, b = —2,2651888, c = +0,6888035, $\log \alpha = \bar{1},9947089$, $\log \beta = \bar{1},9910406$, woraus sich die folgende Tabelle berechnet.

Spannkraft des CO_2 (berechnet).

t	mm Hg	Atm.	t	mm Hg	Atm.
—25°	13007,02	17,12	15°	39647,86	52,17
—20	15142,44	19,93	20	44716,58	58,84
—15	17582,48	23,14	25	50207,32	66,07
—10	20340,20	26,76	30	56119,05	73,84
—5	23441,34	30,84	35	62447,30	82,17
0	26906,60	35,40	40	69184,45	91,08
+5	30753,80	40,47	45	76314,60	1007,41
10	34498,65	46,05			

(Regnault, J. 1863. 66: Rél. etc.).

t	Atm.	t	Atm.	t	Atm.	t	Atm.
—97,4°	1,14	—30,6°	15,45	—80°	1,00	—54°	5,46
—70,6	2,28	—17,8	22,84	—74	1,55	—50	6,80
—59,4	4,60	—5,0	33,15	—70	2,08	—44	8,72
—45,5	8,80	0,0	38,50	—74	3,10	—40	10,25
				—60	3,90	—34	12,70

(Faraday, Trans. 1845. 1. 155). (Cailletet, Arch. de Gen. 1878. **66**. 16).

Kritische Daten: t = —31,1, π = 73,0; t = —30,92, π = 77,0 (Andrews, J. **1870**. 26; Trans. of R. soc. [1869] **159**. 583; ibid. **166** [1876] **4**. 21; E. Heilborn, O. **7**. 201); t = —32,0, π = 77,0 (Sarrau, C. **1882**. 289; C. r. **94**. 718).

Die Verflüssigung von CO_2 erhält durch Beimischung von Luft sehr häufig eine Verzögerung (Cailletet, J. **1880**. 45; C. r. **90**. 210). Bezüglich des Verhaltens derartiger Gasgemenge muss auf physikalische Werke verwiesen werden.

SG. (O = 1) im Mittel 1,3825 und 1,3819 (Marchand, J. **1847**. 39; J. pr. **44**. 38; A. **68**. 202). 1 l CO_2 wiegt bei 0° und 760 mm Hg 1,977414 g (Regnault, J. **1847/48**. 390; Rél. etc. 151); dieselbe Grösse, korrigirt für das Verhältniss O : H = 15,88, gibt 1,52897 (Craffts, Ch. C. **1888**. 994; C. r. **106**. 162). SG. bei —23° 0,057, bei +0,5° 0,0983, bei +15,7° 0,171, bei 30,2° 0,350 (Cailletet und Mathias, J. **1886**. 65; C. r. **102**. 1201). Ausdehnungskoeffizient α = 0,0037060 (Jolly, J. **1874**. 29; P. A. **1874**. 82). SG. des flüss. bei 0° 0,83, bei 30° 0,60, bei —20° 0,90 (Thilorier, B. J. **16**. 85; J. pr. **6**. 70); bei 0° 0,93, bei 6,4° 0,8525, bei 10,6° 0,853, bei 20,0° 0,7385 (Mitchel, B. J. **22**. 75; A. **37**. 354); bei —34° 1,057, bei —1,6° 0,910, bei +22,2° 0,726 (Cailletet und Mathias, J. **1886**. 65; C. r. **102**. 1202).

Flüss. CO_2 ist zusammendrückbarer als andere Flüss. (Natterer, J. **1851**. 59; A. W. **5**. 351).

Ausdehnung des flüss. CO_2.

−10	0	+10	+20°	
0,9517	1,0000	1,0585	1,1457	Vol.

SG. für 0° 0,9470 (Andreeff, J. **1859**. 20; A. **110**. 1; A. ch. [3] **54**. 317).

Flüss. CO_2 im Glasrohre erstarrt in einer Mischung von Ae. und fester CO_2 (Mitchel, B. J. **22**. 75; A. **37**. 354). CO_2 erstarrt unter Umständen farblos und durchsichtig (Faraday, B. J. **25**. 23; Ch. G. **55**. 56; Loir und Drion, J. **1861**. 108). Mit Ae. verdampfende feste CO_2 zeigt −78,26° (Regnault, J. **1850**. 37; A. ch. [3] **26**. 257; C. r. **28**. 325; P. A. **77**. 99; J. pr. **47**. 188). Sied. der festen $CO_2 = -78{,}2^0$ (Berthelot, J. **1878**. 36; A. ch. [5] **14**. 442).

Spez. Wärme bei konstantem Druck 0,2164, bezogen auf gleiches Gewicht $H_2O = 1$, 0,3308, bezogen auf gleiches Vol. $H_2O = 1$ (Regnault, J. **1853**. 79; C. r. **36**. 676; P. A. **89**. 335; D. **128**. 285; A. **88**. 184; J. **1863**. 84; Rél. etc.); im Mittel zwischen −30 bei +10° 0,18427, +10 bis 100° 0,20246, +10 bis 200° 0,21692.

Die spez. Wärme ist desto grösser, je weiter man die T.-Grenzen wählt. Bezeichnet man mit λ die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit CO_2 zuführen muss, um ihre T. von 0° auf t° zu erhöhen, so ist: $\lambda = at + bt^2 + ct^3$ (a, b, c kann man nach den mittleren spez. Wärmen bestimmen). $\frac{\delta\lambda}{\delta t}$ ist dann die wahre, elementare spez. Wärme. Es berechnet sich dann für $\frac{\delta\lambda}{\delta t}$

t = 0 0,1870 t = 100 0,2145 t = 200 0,2396

(Regnault, J. **1863**. 80; Rél. etc.).

Das Verhältniss der spez. Wärmen bei konstantem Druck zu der bei konst. Vol. $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}29$ (Jamin und Richard, J. **1870**. 87; C. r. **71**. 336). $\frac{C_p}{C_v} = K = 1{,}3052$ im Mittel von zehn Versuchen (W. C. Röntgen, J. **1873**. 56; P. A. **148**. 580). $\frac{C_p}{C_v} = K = 1{,}299$ (Amagat, J. **1873**. 58; C. r. **77**. 325); bei 100° 1,28212, bei 0° 1,31131 (Wüllner, J. **1878**. 73; P. A. [2] **4**. 321). K = 1,2653 bei 33,7 bis 9,4° und einer Druckhöhe von 27,82 bis 75,89 mm Hg (P. A. Müller, J. **1883**. 137; P. A. [2] **18**. 94).

Verdampfungswärme Regnault (J. **1871**. 66). Erstarrungswärme 0,318. Absorptionswärme für 1 ccm 0,319 bis 0,303 (Chappuis, J. **1883**. 143; P. A. [2] **19**. 21).

Wärmekapazität bei konstantem Vol. und sehr hoher T. Berthelot und Vieille (J. **1884**. 183; C. r. **98**. 770, 852).

Verdampfungswärme L des flüss. CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes.

t	Cal. gef.	Cal. ber.	t	Cal. gef.	Cal. ber.
6,65°	50,76	51,05	28,13°	19,35	18,34
12,35	44,97	45,23	29,85	14,40	11,64
16,46	39,92	40,30	30,59	7,26	7,01
22,04	31,80	32,00	30,28	3,72	4,61
26,35	22,50	22,80			

Cal. ber. sind nach der Formel berechnet $L^2 = 118{,}485(31-t) - 0{,}4707(31-t)^2$. Beim kritischen Punkt wird $L = 0$ (E. Mathias, Ch. C. **1889**. II. 786; C. r. **109**. 470).

Bildungswärme siehe Verbrennungswärme von C.

Diffusion. CO_2 diffundirt durch enge Kapillarröhren mit der Geschwindigkeit 0,72 (O = 1). Durch eine 0,5 mm dicke Graphitplatte unter einem Druck von 100 mm Hg verhielten sich die Diffusionszeiten (O = 1) $CO_2 = 1{,}1886$. Ebenso bei einer 2,2 mm dicken Bisquitplatte. Bei einer 12 mm dicken Gipsplatte wich die beobachtete Diffusionszeit sehr von der berechneten ab (Graham, J. **1863**. 19; Phil. Mag. [4] **26**. 409; Proc. R. Soc. **12**. 611; Ch. N. **8**. 79, 91; C. r. **57**. 181; P. A. **120**. 415; A. ch. [4] **1**. 154; Fr. **2**. 350).

Diffusion ohne Scheidewand. Es enthielt die obere Schicht eines 0,57 m hohen Glascylinders, im unteren Zehntel mit CO_2, oben mit Luft gefüllt, nach Min.:

5	7	10	15	20	40	80 Min.
0,36	0,96	1,51	1,69	2,55	5,37	8,75 CO_2 in Vol.-%

Mittlerer Weg in der Minute 73 mm (Graham, J. **1863**. 19; l. c.). CO_2 diffundirt nicht durch glühendes Pt (St. Claire-Deville, J. **1863**. 23; C. r. **56**. 977; Spl. **2**. 387), leicht durch trockene, nicht aber durch mit H_2O getränkte Gypsröhren (C. H. Matteucci, J. **1863**. 23; C. r. **57**. 251; Brimmeyr, J. **1857**. 9; Diss. München 1857).

Diffussion durch H_2O und Alk. Diffusionskoeffizient für CO_2 und $H_2O = 1{,}4$, für CO_2 und Alk. 2,7 in 24 Stunden/ccm (J. Stephan, J. **1878**. 46; A. W. [2] **77**. 371). Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Tn. A. v. Obermayer (J. **1880**. 64; A. W. [2] **81**. 1102; J. **1882**. 82; A. W. [2] **85**. 147, 748); K. Waitz (J. **1882**. 81; P. A. [2] **17**. 201); G. Hüfner (J. **1882**. 84; P. A. [2] **16**. 253); A. Winkelmann (J. **1884**. 138; P. A. [2] **22**. 1).

Reibungskoeffizient O. E. Meyer (J. **1871**. 45; P. A. **143**. 14); Wiedemann (J. **1878**. 75); O. Schumann (J. **1884**. 87; P. A. [2] **23**. 353); S. W. Hollmann (J. **1886**. 85); Pagliani und Battelli (J. **1886**. 123; P. A. [2] Beibl. **10**. 81).

Verdichtung an blanken Gasflächen Bunsen (J. **1883**. 76; P. A. [2] **20**. 545); H. Kayser (J. **1884**. 94; P. A. [2] **21**. 495; **23**. 416); Bunsen (J. **1885**. 62; P. A. [2] **24**. 321); O. Schumann (J. **1886**. 65; P. A. [2] **27**. 91); H. Krause (Ch. C. **1889**. I. 497; P. A. [2] **36**. 923).

Schallgeschwindigkeit. 4,8 (H = 1) (C. Bender, J. **1873**. 7; B. **1873**. 665).

Wärmeleitung Winkelmann (J. **1876**. 78; **1877**. 98; **1878**. 76; **1883**. 116). Wärmeleitung in $^{g}/_{cm\ sec.} = K$.

bei $0^{0} = K_0$	bei $100^{0} = K_{100}$	T.-Koeffizient γ aus $K_{100} = K_0\ (1 + 100\gamma)$
0,00003091	0,0000370	0,0022

(L. Grätz, J. **1881**. 1099; P. A. [2] **14**. 232; J. **1883**. 116).

Optische Eigenschaften. Brechungsindex:

Mittlerer	für die C-Linie	für die E-Linie	für die G-Linie
1,000449	1,000395	1,000456	1,000496

Dispersion $n_G - n_C = 0{,}000014$; $n_G - n_C = 0{,}000115$ (Croullebois, J. **1868**. 122; C. r. **67**. 692).

Dispersionsvermögen $\Delta = \frac{n_G - n_E}{n_E - 1} = 0{,}2214$ (Croullebois, J. **1870**. 170; A. ch. [4] **20**. 136). Bei Zugrundelegung der Cauchyschen Dispersionsformel, wonach der Brechungsindex $n = A\left(1 + \frac{B}{\lambda^2}\right)$, worin λ die Wellenlänge ist, fand sich die Konstante B für $CO_2 = 0{,}0052$ (Mascard, J. **1874**. 149; C. r. **78**. 679).

Für die D-Linie ist der Brechungsexponent von CO_2 bei 21° bis zu einem Druck von 19 Atm. als Funktion des Druckes p durch die Formel $n - 1 = 0{,}0_3 540\ p\ (1 + 0{,}00765\ p + 0{,}0_5 50\ p^3)$ ausgedrückt, wo p in m Hg zu nehmen ist. Die Grösse $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (Lorentz) wird ausgedrückt durch $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0{,}0_3 360\ p\ (1 + 0{,}0075\ p + 0{,}0_5 49\ p^3)$, der Brechungsindex ist bei 0° und 760 mm Druck $= 1{,}0_3 448$ (J. Chappuis und Ch. Rivière, J. **1886**. 298; C. r. **102**. 1461).

Lichtbrechung n des flüss. CO_2.

Dichte	n	t	$\frac{n-1}{d}$	Δ	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	Δ
flüss. 0,863 gasf. 1,529	1,196 1,000440	15° 15°	0,227 0,221	6	0,0145 0,147	2

(L. Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339).

Spectrum A. Wüllner (J. **1871**. 162; P. A. **144**. 481; J. **1881**. 123; P. A. [2] **14**. 355); E. Wesendonck (J. **1881**. 123; Proc. R. Soc. **32**. 380).

Die Absorption der Sonnenstrahlung in der Atm., welche man gewöhnlich dem Wasserdampf zuschreibt, soll von CO_2 herrühren (E. Lecher, J. **1881**. 125; A. W. [2] **82**. 851; J. **1882**. 114; A. W. [2] **86**. 52).

Absorption von strahlender Wärme J. G. Keeler (J. **1884**. 166; Sill. Am. [3] **28**. 190); W. C. Röntgen (J. **1884**. 167; P. A. [2] **23**. 1, 259).

Elektrischer Widerstand. Der Widerstand kompressibler Gase gegen den Durchgang des Induktionsfunkens wächst in der Reihe

H, N, Luft, O, CO_2 (E. Villari, J. **1872**. 106). Dielektrizitätskonstante L. Boltzmann (J. **1874**. 143; A. W. [2] **69**. 795); Klemenčič (J. **1885**. 226; A. W. [2] **91**. 712). Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene für Na-Licht: $CO_2 = 0,28^0$, bezogen auf 0^0 und 760 mm Druck (H. Becquerel, J. **1880**. 177; C. r. **90**. 1407).

Absorption durch Flüssigkeiten. CO_2 wird von verschiedenen Flüss., H_2O, Alk., Petroleum, Salzlsgn. absorbirt.

Absorption in H_2O vergl. „Wässerige Kohlensäure".

Absorption in Alk. Champagnerwein verliert auf 4 Mol. nur 0,5 Vol. CO_2, also weniger wie H_2O (Couërbe, B. J. 1842. **21**. 121).

Absorption von CO_2 in Alkohol.

(p = Gewichtsprozente des in der Mischung enthaltenen CO_2.)

p	Spezifische Gewichte		
	0,4° Druck 35 Atm.	17° Druck 55 Atm.	25° Druck 66 Atm.
0	0,810	0,795	0,790
10	0,826	0,808	0,799
20	0,841	0,822	0,808
30	0,858	0,835	0,818
40	0,874	0,848	0,827
50	0,890	0,859	0,836
60	0,899	0,870	0,845
70	0,916	0,876	0,852
80	0,925	0,877	0,844
90	0,931	0,871	0,830
100	0,934	0,841	0,728

(A. Blümcke, J. **1887**. 79; P. A. [2] **30**. 243).

Absorption in wässerigem Alkohol.

t	Gew.-% des Alk.	Vol.-% des Alk.	Koeffizient
20,3°	1,07	1,3	0,8606
20,2	5,96	7,4	0,8613
20,0	22,76	27,7	0,8410
19,5	28,46	34,4	0,7918
19,2	31,17	37,6	0,8012
14,6	32,03	38,5	0,8766
18,8	38,68	47,9	0,8400
20,1	42,15	49,5	0,8773
19,1	49,00	56,8	0,9820
18,6	51,44	59,24	1,0065
19,9	71,06	77,8	1,2930
19,7	78,10	84,8	1,7680
20,4	85,30	89,06	1,9740
17,3	95,81	97,3	2,0296
20,3	99,20	99,5	2,6553
19,7	90,71	99,8	2,7193

Bei 28 % hat der Absorptionskoeffizient ein Minimum, ist bei ca. 45° gleich dem des H_2O und steigt dann zu dem des absoluten Alk. (O. Müller, P. A. [2] 37. 24).

Absorption in Chloroform.

P = Druck in mm. A Lösungskoeffizient $S = \frac{A}{P} : \frac{A_0}{P_0}$.
(S sollte nach Dalton = 1 sein.)

P	A	S	P	A	S
36,57	0,20376	1	441,95	2,54486	1,0335
73,22	0,40927	1,0032	479,29	2,758	1,0327
109,62	0,62016	1,0153	515,39	2,96986	1,0342
144,93	0,83034	1,0282	552,13	3,17998	1,0337
182,75	0,0449	1,0261	589,2	3,39003	1,0326
218,95	1,25608	1,0296	625,29	3,6006	1,0335
255,48	1,4675	1,0309	660,9	3,81068	1,0348
293,15	1,6847	1,0314	694,98	4,01633	1,0372
330,1	1,89917	1,0325	730,31	4,22446	1,0382
367,64	2,1156	1,0328	762	4,43757	1,045
404,4	2,33103	1,0345			

(Woukoloff, Ch. C. 1889. II. 355; C. r. 109. 62).

Absorption durch Petroleum. Bei 20° 1,17, bei 10° 1,31 (St. Guiwascz und Al. Walfiscz, J. 1887. 99; O. 1. 70).

Absorption in Salzlösungen. In einer 15%igen NaCl-Lsg. ist die Absorbirbarkeit nur halb so gross als in H_2O, auch in phosphorsaurem Natrium und Na_2CO_3 nimmt der Absorptionskoeffizient des CO_2 mit steigendem Salzgehalt ab (Fernet, J. 1856. 263; A. ch. 47. 360; Ch. C. 1856. 860). $CaSO_4$-Lsg. absorbirt CO_2 etwas mehr als H_2O, aber nach dem nämlichen Gesetz der Veränderlichkeit mit T. und Druck. $MgSO_4$-Lsg. unterscheidet sich wenig von H_2O bei geringer Zeitdauer, bei längerer Zeitdauer wird der Unterschied sehr merklich. Der Absorptionskoeffizient ist für höhere Drucke kleiner, für niedere grösser als H_2O (J. Buchanan, J. 1874. 43; Proc. R. Soc. 22. 192, 483). Erhöhung der Absorptionskoeffizienten des CO_2 durch Salzlsgn. nach Massgabe ihrer Verdünnungen (J. Setchénoff, J. 1886. 111; Bl. [2] 46. 821; Ch. C. 1888. 703; Ch. C. 1889. I. 833; Ch. C. 1892. I. 773; A. ch. [6] 25. 226).

Absorption durch konz. H_2SO_4. Schwefelsäurehydrat soll 94 Vol.-% oder 76 Vol.-% CO_2 und rauchende H_2SO_4 125 Vol.-% bei 16° absorbiren (?) (Gebr. Rogers, J. 1847. 334; Ch. G. 1848. 113, 477). Das Gewicht des durch H_2SO_4 (bei Analysen z. B.) absorbirten CO_2 kann vernachlässigt werden (Noak, J. 1847. 334; Ch. G. 1848. 67. 1).

Absorption in Blut. $\alpha = 1{,}15$ bei 12° in defibrinirtem Blut (L. Meyer, J. 1857. 549; P. A. 102. 299; Ch. C. 1857. 578).

Chemisches Verhalten. 1. Bei hoher T. (Gleichgewichtszustand zwischen CO und O). CO_2 zerfällt beim Durchschlagen des

elektrischen Funkens in CO und O (Plücker, J. **1858**. 23; P. A. **105**. 67; Buff und A. W. Hofmann **1860**. 26; A. **113**. 129; Berthelot, J. **1869**. 19; C. r. **68**. 1035, 1107). Die Zersetzung erfolgt leicht, aber nur theilweise. In einem Versuch waren nach 72stündiger Einwirkung 28 Vol.-% zersetzt, das Gas bestand aus 63,8 Vol. CO_2, 24 Vol. CO, 12 Vol. O. Wird der freigewordene O durch P absorbirt, so ist die Zersetzung nach 24 Stunden vollständig (Deville, J. **1864**. 61; C. r. **60**. 317; A. **135**. 94; J. pr. **94**. 327; Dixon und Lowe, J. **1885**. 288). Unter den Zersetzungsprodukten der CO_2 durch den elektrischen Strom soll eine reichliche Menge O_3 enthalten sein (P. Hautefeuille und J. Chappuis, J. **1880**. 243; C. r. **91**. 228). Dissociirt auch bei der dunklen elektrischen Entladung (A. Thénard, J. **1872**. 126; C. r. **74**. 1280; **75**. 118; Jean, J. **1873**. 118; C. r. **76**. 1015, 1082, 1203; P. und A. Thénard, J. **1873**. 118; C. r. **76**. 517, 983, 1048). Dissociirt beim Erhitzen. CO_2, welche mit einer Schnelligkeit von 7,83 l in einer Stunde durch eine auf ca. 1300° erh. Porzellanröhre (mit Porzellanstückchen gefüllt und in einer weiteren Porzellanröhre befestigt, die ihrerseits in ein eisernes, mit Thon beschlagenes Rohr eingeschoben war) strömte, lieferte in 1 Stunde 20—30 ccm eines von KOH nicht absorbirbaren Gasgemenges von der Zusammensetzung O = 30,0, CO = 62,3, N = 7,7 Vol. Dieselbe Menge CO_2 in derselben Zeit durch den kalten Apparat geleitet, gab ein unabsorbirtes Residuum von nur 1,4 ccm, 14 Vol. O und 86 Vol. N enthaltend (Deville, J. **1863**. 27; C. r. **56**. 195; A. **126**. 184; Ch. N. **7**. 229; C. r. **56**. 729; A. **127**. 108; Ch. N. **7**. 243).

Tabelle der Dissociationsgrade von CO_2 siehe allgemeiner Theil S. 204.

2. Wird durch Reduktionsmittel reduzirt. Durch poröses, schwammiges, aus Oxyd reduzirtes Cu wird CO_2 in der Hitze reduzirt, sehr wenig durch gewöhnliches Cu (E. Lautemann, A. **109**. 301; J. **1858**. 596). Reines metallisches Cu zersetzt CO_2 weder in dunkler, noch in heller Rothglut, wohl aber, wenn das Cu Fe- oder Zn-haltig ist (A. Perrot, J. **1858**. 597; C. r. **48**. 53; A. **109**. 304; Lautemann, J. **1860**. 68; A. **113**. 238). K bildet bei mässiger T. nach: $2K + 2CO_2 + H_2O = KCHO_2 + KHCO_3$ ameisensaures und saures kohlensaures Kalium (H. Kolbe und R. Schmidt, J. **1861**. 430; A. **119**. 251). Bei hoher T. durch diffundirenden H in glühenden Pt-Röhren bildet sich CO (Deville und Troost, J. **1863**. 23; C. r. **56**. 977; D. **171**. 199; Ch. C. **63**. 1048). Bildet mit CS_2 über glühendes Cu geleitet viel CO (A. Eilsart, J. **1885**. 456; Ch. N. **52**. 183). CO_2 wird in geschlossenen Glasröhren bei Gegenwart von H_2O im Lichte nicht reduzirt (O. Löw, J. **1868**. 162; Sill. Am. [2] **46**. 363; Bl. [2] **11**. 228; Z. **1868**. 622). Metallisches schwammförmiges Ni 40 Stunden in CO_2 zur schwachen Rothglut erh., liefert viel CO (L. Bell, J. **1871**. 265; Ch. N. **23**. 258, 267). Beim Ueberleiten von CO_2 über glühenden Fe-Draht bildet sich FeO und CO (Tissandier, J. **1872**. 246; C. r. **74**. 531). CO_2 mit phosphorsaurem Natron, $FeSO_4$ und H_2O in ein Glasrohr eingeschlossen, wird auch unter Abschluss des Lichtes zu CO reduzirt (Horsford, J. **1873**. 266; A. W. [2] **67**. 466; B. **1873**. 1390). CO_2 über SnO geleitet, geht in der Glühhitze in CO über (Wagner, J. **1879**. 230, 1034). $FeCl_2$ reduzirt CO_2 in der Glühhitze auch bei Gegenwart von Na_2CO_3

zu CO (Wagner, J. **1879**. 230, 1034). Wird durch erh. Zn-Staub zu CO reduzirt (Noak, J. **1883**. 331; H. Jahn; E. Ludwig, J. **1883**. 331). In sied. S geleitet, findet keine Einwirkung statt (Berthelot, J. **1883**. 333). Wird durch glühendes Mg zu C reduzirt (C. Winkler, B. **23**. 2642).

3. Wird durch die grünen Theile lebender Pflanzen im Tageslicht reduzirt. Die Zersetzung des CO_2 in der Pflanze hat ihr Maximum an der Grenze von Gelb und Grün (Draper, B. J. **24**. 1; Lond., Edinb. und Dubl. Phil. Mag. 23). Auch Wasserpflanzen (Potamogeton, Najas, Ceratophyllum, Myriophyllum, Conferven) zerlegen CO_2 unter O-Entwickelung rasch im direkten, unmerklich im zerstreuten Licht, gar nicht im Dunkeln. Das Maximum liegt bei 30° (Cloëz und Gratiolet, J. **1851**. 551; C. r. **31**. 626; J. pr. **52**. 275; P. A. **32**. 41). Wirkung der verschiedenen Spectralfarben auf die CO_2-Zerlegung der Pflanzen W. Pfeffer (J. **1877**. 186; J. **1873**. 167; Bot. Ztg. **1872**. Nr. 23 bis 25; P. A. **148**. 86). Zerlegung des CO_2 durch grüne Blätter, Respiration der Landpflanzen J. Böhm (Ch. C. **1874**. 492, 503, 521). Chlorophyllkörner sollen auch ausserhalb der Zelle CO_2 zerlegen (P. Regnard, J. **1885**. 1797; C. r. **101**. 1293). Wirkung des Chlorophylls C. Timiriazeff (J. **1885**. 1797; C. r. **100**. 851). Methode zur Beobachtung der Assimilation der Pflanzen und einiger sie beeinflussenden Momente Kreusler (J. **1886**. 2099; Landw. Vers. **32**. 403). Ueber das Verhältniss zwischen der Intensität der Bestrahlung und der Zersetzung von CO_2 in den Pflanzen C. Timiriazeff (Ch. C. **1889**. II. 694; C. r. **109**. 379).

4. Umsetzungen und Verbindungen. Beim Ueberleiten von trockenem CO_2 über $NaNH_2$ bildet sich wenig carbaminsaures Ammonium und viel Cyanamid (Beilstein und Geuther, A. **108**. 88; J. pr. **76**. 113; J. **1858**. 119). Beim Ueberleiten von CO_2 über reines Na und frisch ausgeglühten Quarzsand bei 360° bildet sich $Na_2C_2O_4$. Ebenso bildet sich beim Erhitzen von 2%igem Natriumamalgam in CO_2 nach: $2CO_2 + 2Na = Na_2C_2O_4$ reichlich oxalsaures Natrium (Drechsel, J. **1868**. 532; A. **146**. 140; J. pr. **104**. 312; Ch. C. **1869**. 336). Ein Gemenge von H_2S und CO_2 durch glühende Röhren geleitet, zerfällt in CO und S (H. Köhler, J. **1878**. 227; B. **1878**. 205). Ein Gemenge von PH_3 und CO_2 bildet beim Komprimiren unter starkem Druck eine zersetzliche Verbindung (Cailletet und Bordet, J. **1882**. 14; C. r. **95**. 58). Bildet mit trockenem NH_3 durch ein glühendes Rohr getrieben Harnstoff (W. G. Mixter, J. **1882**. 381; Am. **4**. 35). Ein Gemenge von $SiFl_4$ mit CO_2 durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, bleibt unverändert, ebenso ein Gemenge von PH_3 mit CO_2, ebenso CO_2 und Kohlenwasserstoff. Si verändert CO_2 nicht (Gore, J. **1884**. 367; Ch. N. **50**. 124). Trockenes Cl ist auch bei hoher T. auf trockenes CO_2 ohne Wirkung (R. Lucion, Ch. C. **1889**. 180). Einwirkung von CO_2 auf KJ und damit bereitetes ozonoskopisches Papier Papasogli (J. **1881**. 205). CO_2 treibt unter Druck Cl aus $PbCl_2$ aus (Spring, J. **1885**. 16; B. **1885**. 344). Die bei verschiedenen Tn. beobachteten Erscheinungen des kritischen Punktes gemischter Dämpfe weisen darauf hin, dass CO_2 bei hohen Drucken in Gegenwart von Dämpfen von CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, $(C_2H_5)_2O$, NO, PCl_3, CCl_4, CH_3Cl, C_2H_2, HCl, Br, Kampher, Luft und

Kampher, sich so verhält, als bilde sie eine Reihe unbeständiger chemischer Verbindungen, welche zersetzt und wieder erzeugt werden, je nach den Bedingungen der T. und des Drucks in dem Medium (J. Dewar, J. **1880**. 45; Proc. R. Soc. 1880. **30**. 538).

5. Invertirende Wirkung auf Kohlehydrate. Unter erhöhtem Druck führt CO_2 Stärkemehl in Dextin oder Traubenzucker über (M. Bachet und Savalle, J. **1878**. 1154; Ch. Ind. **1878**. 269). Die zuckerbildende Kraft der Diastase wird durch CO_2 unterstützt (M. Baswitz, J. **1878**. 1155; B. **1878**. 1443).

6. Verhalten gegen den Organismus. CO_2 ist giftig, es setzt zunächst die Centralapparate des Nervensystems ausser Thätigkeit, auch scheint es eine direkt schädliche Wirkung auf den Stoffwechsel auszuüben, in dem der O-Verbrauch in hohem Grade verringert wird (C. Friedländer und Herter, J. **1878**. 1007; Z. physiol. Chem. **2**. 99). Die Wirkung der Einathmung von CO_2 auf den Menschen hängt wesentlich von der Schnelligkeit der Aufnahme ab, plötzliche Einathmung grosser Mengen kann Bewusstlosigkeit und Tod veranlassen, während bei allmählicher Steigerung der CO_2-Gehalt der Luft gefahrlos ist (W. Marcel, Ch. C. **1891**. II. 720). Wirkt antiseptisch und konservirend (H. Kolbe, J. **1882**. 1241; J. pr. [2] **26**. 249).

7. Zur Absorption von CO_2 für analytische Zwecke werden benutzt Natronkalk, Kalilauge, festes KOH und Kalibimstein, sowie wässeriges oder feuchtes $Ba(OH)_2$. Kalilauge hat den Vorzug leichtester Herstellung, nimmt sehr viel CO_2 auf, kann solche aber einem Gasstrom nur bei langsamer Bewegung vollständig entziehen. Natronkalk entzieht einem Gasgemenge auch bei sehr raschem Strom CO_2 vollständig, für sehr viel CO_2 verbindet man es zweckmässig mit Kalilauge, in der Art, dass das Gasgemenge erst KOH, dann Natronkalk passirt. Kalibimstein nimmt auch bei raschem Strom CO_2 vollständig auf, steht aber dem Natronkalk darin nach, dass es bei gleichem Vol. weniger CO_2 aufsaugt. Da bei rascher Absorption Erhitzung eintritt, so muss bei Kalibimsteinröhren ebenso wie Natronkalkröhren, wenn es sich um Wägungen handelt, durch eine $CaCl_2$-Schicht das abdunstende H_2O im Rohr zurückgehalten werden. Gekörntes KOH hält bei raschem Gasstrom CO_2 nicht vollständig zurück und steht daher dem Natronkalk und Kalibimsstein nach. Bei langsamerem Gasstrom nimmt es zwar CO_2 vollständig auf, wird aber feucht und verstopft die Röhren (R. Fresenius, J. **1866**. 784; Fr. 5. 87). Statt des $CaCl_2$ in den Natronkalkröhren wendet man besser eine Schicht von P_2O_5 an (R. L.). Bis zum Festwerden erh. $Ba(OH)_2$ wird grob gekörnt und damit der eine Schenkel eines **U**-Rohres gefüllt, der andere mit kleinen, staubfreien Stückchen, beide Schichten durch Baumwollpfropf getrennt. Auf jeder $Ba(OH)_2$-Schicht befindet sich $CaCl_2$ (Kreusler, J. **1866**. 815; Z. **1866**. 292; Fr. 5. 216). Trockenes KOH, NaOH, BaO, $Ba(OH)_2$, CuO, $Ca(OH)_2$ etc. absorbirt trockene CO_2 nicht (J. Kolb, J. **1867**. 135; C. r. **64**. 861; J. pr. **102**. 56; Finkener, J. **1886**. 394; B. **1886**. 2958; C. Scheibler, J. **1886**. 393; B. **1886**. 1973; C. Hayer, J. **1886**. 394; B. **1886**. 3222).

Chemisches Verhalten des flüssigen und festen CO_2. Mischt sich nicht mit H_2O oder fetten Oelen, dagegen in allen Verhältnissen

mit Ae., Naphta, Terpentinöl, CS_2 (Thilorier, B. J. **16.** 85; J. pr. **6.** 69). Flüss. CO_2 ist eine chemisch träge Substanz. Löst Kampher wenig, keine O-Salze, röthet festen Lackmusextrakt nicht, entzieht Guttapercha die braunfärbende Materie, Kautschuk schwillt darin nach dem Herausnehmen stark auf und erscheint weiss. Flüss. CO_2 ist ein schlechter Leiter der Elektricität. In seinen Eigenschaften ist es CS_2 analog, löst indess fettige Substanzen schlechter (Gore, Proc. R. Soc. **11.** 85; J. **1861.** 109). Wird durch K unter Aufbrausen zersetzt (Thilorier, B. J. **16.** 85; J. pr. **6.** 69); wird durch K oder Na nicht verändert (G. Gore, J. **1884.** 367; Ch. N. **50.** 124). — In Berührung mit KOH oder NaOH entwickelt festes CO_2 so viel Wärme, dass Schiessbaumwolle entzündet werden kann. Mit BaO, SrO, CaO entwickelt es keine Wärme, wohl aber mit deren Hydraten. Mit PbO, ZnO, CuO entwickelt es keine, mit deren Hydraten wenig Wärme (Channing, J. **1847.** 334; Sill. Am. [2] 5. 184; Ph. C. **48.** 395).

Erkennung. CO_2 trübt Kalk- oder Barytwasser. Der Niederschlag braust mit Säuren übergossen auf. Von andern durch KOH absorbirbaren Gasen unterscheidet sich CO_2 durch seine Geruchlosigkeit.

Wässerige Kohlensäure.

Kohlensäurehydrat, Kohlensäure.

HO.CO.OH?

Nach Analogie anderer Anhydride müsste CO_2 beim Zusammenbringen mit H_2O in „Kohlensäure resp. Kohlensäurehydrat“ H_2CO_3 übergehen. In der That zeigt die Lsg. von CO_2 in H_2O verschiedene Eigenschaften, welche auf die Existenz von H_2CO_3-Molekülen hinweisen. Der Charakter dieser Lsgn. ist dadurch bestimmt, dass, während bei anderen Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4, H_2CrO_4) die elektrolytische Ionenspaltung im Verhältniss zur hydrolytischen Spaltung gross ist, hier die hydrolytische Spaltung in H_2O und CO_2 die Menge der gebildeten HO.COOH-Mol. sehr beschränkt. Die Zunahme der Acidität von wässerigen CO_2-Lsgn. (also die Vermehrung der HOCOOH-Mol.) bei höheren Drucken weist darauf hin, dass diese Verhältnisse durch die hohe Dampfspannung von CO_2 bedingt sind.

Bildung. 1. Absorption von Kohlendioxyd in H_2O. Die Absorption in H_2O nimmt nicht in geradem Verhältniss mit dem Druck zu (Soubeiran, B. J. **21.** 77). H_2O nimmt bei 7 Atm. sein fünffaches Vol. CO_2-Gas auf. Bis zu 4 bis 5 Vol. ist die Löslichkeit dem Druck nahe proportional (Couërbe, B. J. **21.** 77; J. ph. **26.** 121).

100 Vol. H_2O absorbiren bei 30 Zoll engl. Barometerstand Vol. CO_2:

bei 0	4,4	10,0	15,6	21,1	26,7	32,2	37,8	65,6°
175,7	147,9	122,2	100,5	83,8	68,6	57,5	50,3	11,4

letztere Vol. auf 15,6° reduzirt gedacht. Unter gewöhnlichem Luft-

druck kochendes H_2O absorbirt noch merkliche Mengen CO_2 (W. B. und R. E. Rogers, J. **1847**. 334; Sill. Am. [2] **6**. 96).

Der Absorptionskoeffizient α in H_2O beträgt:

	t	α gefunden	α_1 berechnet	$\alpha - \alpha_1$
1	4,4°	1,4698	1,4584	+0,0114
2	8,4	1,2426	1,2607	−0,0181
3	13,8	1,0654	1,0385	+0,0269
4	16,6	0,9692	0,9610	+0,0082
5	19,1	0,8963	0,9134	−0,0171
6	22,4	0,8642	0,8825	−0,0183

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel: $\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}016424\,t^2$ und man erhält folgende Koeffizienten:

	α	Δ		α	Δ
0	1,7967		10	1,1847	
		0,0760			0,0431
1	1,7207		11	1,1416	
		0,0726			0,0398
2	1,6481		12	1,1018	
		0,0694			0,0365
3	1,5787		13	1,0653	
		0,0661			0,0332
4	1,5126		14	1,0321	
		0,0629			0,0301
5	1,4497		15	1,0020	
		0,0596			0,0267
6	1,3901		16	0,9753	
		0,0562			0,0234
7	1,3339		17	0,9519	
		0,0530			0,0201
8	1,2809		18	0,9318	
		0,0498			0,0168
9	1,2311		19	0,9150	
		0,0464			0,0136
10	1,1847		20	0,9014	

(Bunsen, J. **1855**. 280; A. **93**. 20).

Absorption in H_2O bei verschiedenem Druck. Das auf 0° und 760 mm reduzirte CO_2-Vol. α, welches unter dem Druck p von 1 Vol. H_2O absorbirt wird, beträgt:

p	697,71	809,03	1289,42	1469,95	2002,06
α	0,9441	1,1619	1,8647	2,1623	2,9076
p	2188,65	2369,02	2554,00	2738,33	3109,51
α	3,1764	3,4857	3,7152	4,0031	4,5006

(N. de Khanikoff und V. Louguinine, J. **1867**. 90; A. ch. [4] **11**. 412). Naccari und Pagliani erhielten aus ihren Versuchen für das Intervall 17 bis 27° folgende Interpolationsformel: $\alpha = 1{,}5062 - 0{,}036511\,t + 0{,}0002917\,t^2$, woraus sich die folgende Tabelle berechnet:

t	α beobachtet	α berechnet	t	α beobachtet	α berechnet
15,97	0,996	0,997	21,14	0,854	0,864
16,26	0,987	0,990	21,81	0,866	0,849
16,31	0,994	0,988	22,39	0,839	0,835
17,14	0,963	0,966	22,94	0,829	0,822
17,26	0,965	0,963	23,31	0,825	0,814
17,68	0,951	0,952	23,35	0,818	0,813
17,73	0,948	0,951	23,43	0,826	0,811
17,91	0,950	0,946	23,72	0,808	0,804
18,18	0,937	0,939	23,87	0,806	0,801
18,39	0,940	0,933	24,54	0,781	0,786
18,81	0,927	6,923	24,99	0,780	0,776
19,03	0,914	0,917	25,41	0,762	0,767
19,12	0,914	0,915	26,19	0,763	0,750
20,11	0,887	0,890	26,91	0,734	0,735
20,27	0,881	0,886	27,11	0,732	0,731
20,55	0,871	0,879	27,18	0,728	0,729
20,64	0,868	0,877			

(Naccari und Pagliani, G. **1880**. 119; Atti d. R. Ac. Torino **15**. 279).

Mittel aus fünf Versuchen α für 18,94° = 0,9393 (O. Müller, P. A. [2] **37**. 24).

2. Bildung von H_2CO_3 bei starkem Druck. Gelöstes komprimirtes CO_2 soll in H_2O als Flüss. enthalten sein (A. Blümcke, J. **1884**. 73; P. A. [2] **23**. 404). Anzeichen eines Hydrats bei hohem Kapillardrucke Bunsen (J. **1885**. 66; P. A. [2] **24**. 321). Wenn CO_2 bei Gegenwart von H_2O bei 0° unter einem Drucke von mehr als 35 Atm. steht, so verflüssigt es sich mit wachsendem Druck; vermindert man diesen ganz langsam, so verdunstet CO_2 allmählich und stetig, bis der ursprüngliche Zustand erreicht ist; dies geschieht indess nicht, sofern man den Druck plötzlich nach der Verflüssigung abnehmen lässt, und zwar nicht unter 12,3 Atm. In diesem Fall bedeckt sich die Innenfläche des Eudiometerrohres mit einem dünnen Reif. Dass dieser Reif kein durch die bei der Expansion erzeugte Kälte gefrorenes H_2O ist, lässt sich dadurch darthun, dass, wenn der Druck bei dem Experiment auf weniger als 12,3 Atm. sinkt, ersterer auf einmal verschwindet, während gefrorenes H_2O bei einer analogen Druckabnahme noch lange bestehen bleibt. Der Druck, unter welchem das Hydrat zerfällt, beträgt:

bei 0,48	2,7	3,6	5,3	6,3	6,8°
12,7	16,7	17,9	21,8	23,3	26,1 Atm.

Die Zusammensetzung des Hydrates entspricht der Formel: HO.CO.OH (Wroblewski, J. **1882**. 73, 251; P. A. [2] **17**. 103; C. r. **49**. 212).

Bei der Absorption von CO_2 erleidet H_2O eine Ausdehnung, die der absorbirten Gasmenge proportional ist (K. Angström, J. **1882**. 35; P. A. [2] **15**. 297).

Physikalische Eigenschaften von wässeriger Kohlensäure. Elektrische Leitfähigkeit E. Pfeiffer (J. **1884**. 267; P. A. [2] **23**. 625).

Chemisches Verhalten. 1. Wässerige Kohlensäure färbt Lackmustinktur bei gewöhnlichem Druck weinroth, jedoch bei 1,5 bis 2 Atm. Druck zwiebelroth (Malagutti, J. **1853**. 320; A. ch. **37**. 206; J. pr. **59**. 60; A. **88**. 227). Entfärbt durch NaOH geröthete Phenolphthaleïnlsg. (Pflückiger, J. **1884**. 1546; A. P. [3] **23**. 605).

2. Mg löst sich darin unter H-Entwickelung (Bello, J. **1882**. 252; B. **1882**. 3003; Kapell, J. **1887**. 443; A. P. [3] **25**. 448). Wässerige Kohlensäure greift Pb an unter Bildung von Dikarbonat, während reines H_2O dies nicht thut (M. Müller, J. **1887**. 2524; J. pr. [2] **36**. 317; v. Knorre, J. **1887**. 2525; D. **266**. 220).

3. Die Löslichkeit verschiedener Salze in H_2O wird durch die Gegenwart von CO_2-haltigem H_2O erhöht. 1 Gewichtstheil folgender Karbonate wird bei 10° von der beigesetzten Menge mit CO_2 ges. H_2O gelöst: $CaCO_3$ durch 1136; $BaCO_3$ durch 588; $SrCO_3$ durch 833; $MnCO_3$ durch 2500; $AgCO_3$ durch 961; $ZnCO_3$ durch 1428; basisches $CuCO_3$ durch 3833; $PbCO_3$ durch 7144; bei 0° löst sich 1 $CaCO_3$ in 1428 CO_2-haltigem H_2O (Lassaigne, J. **1847/48**. 335; J. ch. med. [3] **4**. 312; J. pr. **44**. 247). H_2O, welches unter Druck mit CO_2 ges. ist, löst phosphorsauren Kalk merklich, Gyps nicht leichter als reines H_2O, Al_2O_3 gar nicht (J. Davy, J. **1847**. 48; Ed. new phil. J. **45**. 61; Pharm. Centr. **1848**. 618).

4. Verbindungen und Umsetzungen. CO_2 verwandelt in H_2O suspendirte Metalloxyde in Karbonate (Damour, J. **1857**. 85; C. r. **44**. 561; J. pr. **71**. 375). Einwirkung von CO_2 auf KCl bei Gegenwart von Aminen K. Müller (J. **1885**. 24; Bl. [2] **43**. 578). Bildet mit Natriumamalgam Ameisensäure (Ballo, J. **1884**. 1426; B. **1884**. 6). Verd. Lsgn. von Na_2CO_3 absorbiren CO_2 beim Durchleiten von atmosphärischer Luft (Bineau, J. **1857**. 85; A. ch. [3] **51**. 290). CO_2 wird von wenig $CaCO_3$-haltigem H_2O mehr absorbirt als von reinem H_2O (Bineau, J. **1857**. 85; A. ch. [3] **51**. 290).

5. Verhalten gegen Salze unter Druck. Eine 12%ige Lsg. von $Ca(C_2H_3O_2)_2$, mit $CaCO_3$ (Marmor) und HCl eingeschlossen, bleibt bei 14,5 Atm. Druck noch klar. Erst bei 27,5 Atm. wird $CaCO_3$ abgeschieden. Bei einer ges. Lsg. von $Ca(C_2H_3O_2)_2$ tritt die Fällung bei 28,5 Atm. Druck ein. Neutrale verd. Lsg. von $CaCl_2$ wird durch CO_2 nicht, solche von $BaCl_2$ bei 40° und $Ba(C_2H_3O_2)_2$ bei 30 Atm. nicht verändert (N. Beketoff, J. **1865**. 13; Z. **1865**. 376).

Benutzung. CO_2 dient zur Darstellung von Bleiweiss, Soda, doppeltkohlensaurem Natron, Thonerde und Thonerdenatron und von künstlichen Mineralwässern, in der Zuckerfabrikation zum Fällen von Kalk aus geschiedenem Rübensaft, ausserdem als Feuerlöschmittel und in der Form von Brausemischungen, natürlichem und künstlichem Mineralwasser, mit CO_2 unter hohem Druck imprägnirtem Brunnenwasser, auch in der Form von Gas innerlich und äusserlich als Arzneimittel. Flüssiges CO_2 benutzt man zum Betrieb von Feuerspritzen, zum Giessen von Stahl unter hohem Druck, zum Auslösen beschädigter Geschützrohre aus den umgebenden Ringen, zum Betrieb der Bierdruckapparate und zur Darstellung von künstlichem Eis.

Kohlenstoff und die Halogene.

In den Kohlenwasserstoffen kann für je ein H ein Halogenatom (Cl, Br, J, auch Fl) eintreten (Substitution). So entstehen aus CH_4, Methan, der Reihe nach folgende Verbindungen: CH_3Cl, Methylchlorid, Chlormethan; CH_2Cl_2, Methylenchlorid, Dichlormethan; $CHCl_3$, Methinchlorid, Trichlormethan, Chloroform; CCl_4, Kohlenstofftetrachlorid, Perchlormethan. Ebenso die Br-, J-, auch Fl-Derivate. In analoger Weise entstehen aus C_2H_6, Aethan, die Substitutionsprodukte: $CH_3.CH_2Cl$, Aethylchlorid; $CH_2.Cl.CH_2Cl$, Aethylenchlorid, und $CH_3.CHCl_2$, Aethylidenchlorid; $CH_2Cl.CHCl_2$, Chloräthylenchlorid, und $CH_3.CCl_3$, Aethenyltrichlorid oder α-Trichloräthan; $CHCl_2.CHCl_2$, symmetrisches Tetrachloräthan, und $CH_2Cl.CCl_3$, unsymmetrisches Tetrachloräthan; $CHCl_2.ClC_3$, Pentachloräthan; $CCl_3.CCl_3$, Perchloräthan, Dreifach-Chlorkohlenstoff. Aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen können Halogenverbindungen auf zweierlei Weise gebildet werden: 1. durch Addition von Halogen unter Bildung oben genannter ges. Verbindungen, und 2. durch Substitution von H durch Halogen unter Bildung von unges., den Kohlenwasserstoffen, aus denen sie entstehen, entsprechenden Verbindungen. So entsteht aus C_2H_4, Aethylen, durch Addition: $CH_2Cl.CH_2Cl$, Aethylenchlorid.; durch Substitution: $CH_2:CHCl$, Chloräthylen, Vinylchlorid; $CH_2:CCl_2$, unsymmetrisch oder α-Dichloräthylen; $CHCl:CHCl$ symmetrisches Dichloräthylen, Acetylendichlorid; $CHCl:CCl_2$, Trichloräthylen; $CCl_2:CCl_2$, Perchloräthylen. Vom Acetylen und seiner homologen Reihe C_nH_{2n-2}, sowie von den anderen Kohlenwasserstoffreihen leiten sich die Halogenverbindungen in derselben Weise durch Addition und Substitution ab. Auch in organischen Verbindungen, welche neben H andere Elemente an C gebunden enthalten, können H-Atome durch Halogene ersetzt werden, so entstehen z. B. aus $CH_3.COOH$, Essigsäure:

Monochloressigsäure $CH_2Cl.COOH$,
Dichloressigsäure $CHCl_2.COOH$,
Trichloressigsäure $CCl_3.COOH$,

oder aus $HCOOC_2H_5$, Ameisensäureäthyläther:

Perchlorameisensäureäthyläther $Cl.COOC_2Cl_5$

(Anschütz und Emery, A. **273**. 56; H. Müller, A. **258**. 50; Cloëz, A. ch. [3] **17**. 297).

In organischen Verbindungen können aber auch andere Elemente oder Atomgruppen (O, —OH, —OC_2H_5 etc.) durch Halogen ersetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist der Ersatz von O durch zwei At. Halogen. So entsteht z. B. aus $CH_3.CO.CH_3$, Aceton:

β-Dichlorpropanchloraceton $CH_3.CCl_2.CH_3$,

oder aus $CH_3.COOH$, Essigsäure: Acetylchlorid $CH_3.COCl$, ebenso wird bei Einwirkung von PCl_5 auf neutrale Oxaläther im COOH der O durch 2Cl ersetzt: aus $C_2H_5OOC.C.OOC_2H_5$, Oxalsäurediäthyläther entsteht

Dichlorglycolsäurediäthyläther $C_2H_5OCl_2C.C.OOC_2H_5$

(Anschütz und Schönfeld, B. **19**. 1, 1442).

Als ein analoges Derivat von CO_2 oder von $CO(OH)_2$, der Kohlensäure, kann man die Verbindung $COCl_2$, Karbonylchlorid, Phosgengas, betrachten.

Kohlenstoff und Chlor.

Von den Verbindungen von C mit Cl sind hier angeführt: CCl_4, C_2Cl_6, C_2Cl_4, $COCl_2$.

Kohlenstofftetrachlorid.

Perchlormethan, Kohlenstoffsuperchlorid, Trichlormethylchlorür, Zweifach-Chlorkohlenstoff, Ether hydrochloric perchlorée.

CCl_4; MG. 153,45; 100 Thle. enthalten 7,80 C, 92,20 Cl.

Geschichtliches. 1839 von Regnault entdeckt (A. ch. [2] **71**. 377; A. **33**. 328; J. pr. **19**. 210).

Bildung. Entsteht bei fortgesetzter Chlorirung von CH_4 (Dumas, A. **33**. 187; A. ch. [2] **73**. 95) oder dessen Trichlorid, dem Chloroform (Regnault, A. ch. [2] **71**. 377; A. **33**. 328). Entsteht neben Schwefelchlorür, wenn trockenes Cl mit CS_2-Dämpfen durch ein mit Porzellanscherben gefülltes, stark glühendes Porzellanrohr geleitet wird (Kolbe, A. **45**. 41; **54**. 146). Methylsulfid bildet mit Cl CCl_4 in ganz geringer Menge neben $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$ (Riche, A. ch. [3] **43**. 283). Auch beim Erhitzen von Chloroform mit Chlorjod entsteht es (Friedel und Silva, Bl. [2] **17**. 537; J. **1872**. 299). Beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 (Rathke, Z. **1870**. 57; J. **1870**. 293) oder mit $SbCl_5$ (Hofmann, A. **115**. 264). Bildet sich beim allmählichen Versetzen von 1 Thl. Al_2Cl_6 mit 50 Thln. Perchlormethylformiat nach: $CClOOCCl_3 = CCl_4 + CO_2$ (Hentschel, J. pr. [2] **36**. 308).

Darstellung. Wird nach der Methode von Hofmann dargestellt. Da jedoch die Reaktion $CS_2 + SbCl_5 = CCl_4 + 2SbCl_3 + S_2$ ausserordentlich heftig vor sich geht, so erh. man zweckmässig CS_2 mit $SbCl_3$ unter gleichzeitigem Hindurchleiten von trockenem Cl, wobei das $SbCl_3$ als Chlorüberträger wirkt und man mit ein und derselben Menge $SbCl_3$ grosse Quantitäten von CS_2 in CCl_4 umwandeln kann (Hofmann l. c.). Zur Darstellung aus $CHCl_3$ bringt man dieses in eine tubulirte Retorte und erh., während man es dem direkten Sonnenlicht aussetzt und zugleich einen langsamen Strom von trockenem Cl-Gas hindurchleitet. Sobald sich kein HCl mehr entwickelt, wird dest. und das Destillat mit Hg geschüttelt (Regnault l. c.).

Physikalische Eigenschaften. Farblose Flüss. SG. des flüss. 1,6298 bei 0° (Pierre, A. ch. [3] **33**. 199), 1,562 bei 12° (Kolbe l. c.; Riche l. c.), 1,63195 bei 0°, bezogen auf H_2O von 4° (Thorpe, Soc. **37**. 129), 1,5947 bei 20° (Haagen, J. **1867**. 100; P. A. **131**. 117), 1,6084 bei 9,5°, bezogen auf H_2O von 4°, 1,4802 bei 75,6°, bezogen auf H_2O von 4° (R. Schiff, A. **220**. 95). D. gefunden 5,3, berechnet 5,32. Sied. 77° (Kolbe, Riche l. c.), 76,47° bei 754,3 mm,

korr. 76,74 (Thorpe, Soc. **37**. 199), 75,6 bis 75,7 bei 753,7 mm (R. Schiff, A. **220**. 95).

Tension des Dampfes bei:

0°	30,55	70°	616,48	140°	3711,23
10	52,08	80	843,70	150	4519,73
20	85,49	90	1129,04	160	5453,88
30	135,12	100	1481,19	170	6534,58
40	206,51	110	1907,21	180	7792,33
50	305,39	120	2415,23	195	10116,74
60	439,66	130	3013,49		

(Regnault, C. r. **50**. 1068; J. **1860**. 40; P. A. **111**. 402).

Kritische T. 285,3° (Pawlewsky, B. **16**. 2633).

S. —19,5° bei 210 Atm., 0° bei 620 Atm., 19,5° bei 1160 Atm. (Amagat, J. **1887**. 150; C. r. **105**. 65).

Ausdehnung des flüssigen CCl_4 durch Wärme.

t	Vol.	t	Vol.
0°	1	110°	1,15310293
30	1,03488964	150	1,23296357
70	1,08908998		

$0 = 1 + 0{,}0010671883\,t + 0{,}0000035651378\,t^2 - 0{,}000000014949281\,t^3 + 0{,}000000000085182318\,t^4$ (Hirn, J. **1867**. 51; A. ch. [4] **10**. 32, 90).

Ausdehnung des flüssigen CCl_4 durch Wärme.

t	Vol. beob.	Vol. ber.	t	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	2894,6	2894,1	41,92°	3043,8	3043,7
7,00	2917,9	2918,0	48,99	3070,9	3070,8
14,14	2942,6	2942,9	55,90	3097,7	3098,0
22,15	2971,0	2971,1	62,78	3125,9	3125,9
28,26	2992,9	2993,1	69,76	3155,3	3155,0
36,19	3022,5	3022,2	76,21	3182,4	3182,8

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel: $V = 2894{,}08 + 3{,}414139\,t + 0{,}00215448\,t^2 + 0{,}000036147\,t^3$.

t	Vol. beob.	Vol. ber.	t	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	2989,3	2989,0	41,91°	3143,7	3143,3
6,99	3013,6	3013,8	48,99	3171,5	3171,3
14,13	3039,2	3039,4	55,94	3199,0	3199,6
22,15	3068,4	3068,6	62,77	3228,4	3228,2
28,26	3091,1	3091,3	69,76	3258,6	3258,4
36,19	3121,6	3121,2	76,21	3286,7	3287,2

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel: $V = 2988{,}95 + 3{,}540382\,t + 0{,}00160923\,t^2 + 0{,}000043045\,t^3$.

Aus beiden Formeln berechnet sich: $V = 1 + 0{,}00120719\,t + 0{,}00000067109\,t^2 + 0{,}000000013478\,t^3$, woraus sich folgende Tabelle berechnet:

t	Vol.	Δ	t	Vol.	Δ
0°	1,00000	605	45°	1,05691	681
5	1,00605	610	50	1,06372	695
10	1,01215	615	55	1,07067	709
15	1,01830	622	60	1,07776	724
20	1,02452	629	65	1,08500	741
25	1,03081	637	70	1,09241	759
30	1,03718	647	75	1,10000	777
35	1,04365	657	80	1,10777	—
40	1,05022	669	76,74	1,10268	
45	1,05691				

(Thorpe, Soc. 37. 199).

Verbrennungswärme $CCl_4 + 2O + 2H = CO_2 + 4ClH + 2286$ K, daraus folgt die Bildungswärme $C + 4Cl = CCl_4 + 183$ K (Thomson, Thermochem. Unters. 2. 239; B. 15. 3001; Ostwald, Lehrb. 2. 175). Verbrennungswärme in der calometrischen Bombe: $CCl_4 + 2H_2O + aq = CO_2 + 4HClaq + 588$ K, woraus die Bildungswärme folgt: $4Cl + C = CCl_4 + 542$ K (Berthelot und Matignon, A. ch. [6] 23. 526; Ostwald, Lehrb. 2. 175).

Spez. Wärme.

t	Spez. Wärme	t	Spez. Wärme
30°	0,207202	100°	0,2195151
40	0,2095997	110	0,220726
50	0,2115333	120	0,221828
60	0,2133591	130	0,2236305
70	0,2149066	140	0,2260645
80	0,2162598	150	0,2291237
90	0,2177109	160	0,2327877

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine T.-Erhöhung von 0° auf 4° erforderte Wärmemenge q durch folgende Gleichung aus: $q = 0{,}1902982\,t + 0{,}00032882528\,t^2 - 0{,}0000019397407\,t^3 + 0{,}000000005526744\,t^4$ (Hirn, J. 1867. 55; A. ch. [4] 10. 63, 91). Wärmeleitungsfähigkeit, H_2O zu 1 angenommen, 12,92 (F. Guthrie, J. 1869. 143; N. A. ph. nat. 35. 201; Proc. R. Soc. 17. 234; Phil. Mag. [4] 37. 468). Kapillaritätskonstante $a^2 = 2{,}756$ beim Sied., $a^2 = 3{,}600$ bei 7,4° (R. Schiff, A. 223. 72). Brechungsexponent $\mu_\alpha = 1{,}45789$; μ_D, berechnet aus der Cauchy'schen Dispersionsformel $= 1{,}46072$; $\mu_\beta = 1{,}46753$; $\mu_\gamma = 1{,}47290$; $A = 1{,}44624$; $B = 0{,}50191$ (Haagen, J. 1867. 100; P. A. 131. 117; Landoldt, Tab. 88b).

Chemisches Verhalten. Unlösl. in H_2O, llösl. in Alk. und Ae. Zerfällt in der Glühhitze für sich oder mit H in Cl, resp. HCl und andere

Kohlenstoffchloride (Regnault l. c.; Städeler, J. 1870. 433; Spl. 7. 168; Berthelot, A. ch. [3] 51. 48), bei stärkerem Glühen und Anwendung eines mit Bimstein gefüllten Rohres bilden sich CH_4 und C_2H_4 (Berthelot, A. ch. [3] 51. 48). Zerfällt beim Erhitzen mit viel H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 250° in $HCl + CO_2$ (Goldschmidt, B. 14. 928); mit wenig H_2O entsteht zunächst $COCl_2$. Liefert beim Erhitzen mit molekularem Ag auf 200° C_2Cl_6 (Goldschmidt l. c.). Auch beim Erhitzen mit Cu-Pulver entsteht C_2Cl_6 (Radziszewski, B. 17. 834). Geht in alkoholischer Lsg. mit Natriumamalgam in $CHCl_3$ über. Mit alkoholischem KOH bildet sich CO_2. Al_2J_6 erzeugt einen Jodkohlenstoff (Gustavson, B. 1874. 128). — S wirkt bei 130° leicht ein: $CCl_4 + S_3 = CSCl_2 + S_2Cl_2$ und bildet Kohlenstoffsulfochlorid (Gustavson, Z. 1871. 418; J. 1871. 259). Beim Erhitzen mit S auf 220° bildet sich CS_2 und Cl_2S_2 (Klason, B. 20. 2393); bildet mit H_2S zum Glühen erh. $CSCl_2$ (Kolbe, A. 45. 41; 54. 146). SO_3 bildet Pyroschwefelsäurechlorid $COCl_2 + S_2O_5Cl_2$ (Armstrong, J. 1870. 397; J. pr. [2] 1. 244; Schützenberger, Z. 1869. 631). K_2SO_3 bildet bei 150 bis 180° K_2SO_4, sowie geringe Mengen Sulfosäure. Der grösste Theil zersetzt nach: $CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$ (A. Strecker, J. 1868. 586; Z. 1868. 258; A. 148. 90). P_2O_5 wirkt bei 200 bis 220° beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ein nach: $P_2O_5 + 2CCl_4 = COCl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ oder $2P_2O_5 + 3CCl_4 = 4POCl_3 + 3CO_2$ (Gustavson, J. 1872. 216; Z. 1871. 615); verwandelt sich mit Zn + HCl oder H_2SO_4 in CCl_3H (A. Geuther, A. 107. 212). NH_3 ist ohne Einwirkung. Bildet mit $C_6H_5NH_2$ bei 170 bis 180° Cyanotriphenyldiamin, Triphenylguanidin und Rosanilin (Hofmann, Ch. C. 1858. 863; C. r. 47. 492); reagirt mit $P(C_2H_5)_3$ unter Bildung einer krystallinischen Substanz (Hofmann, Ch. C. 1860. 172; C. r. 49. 928); bildet mit Alk., KOH und $C_6H_5NH_2$ Isophenylcyanid C_6H_5NC (Hofmann). Beim Glühen von Metalloxyden, Al_2O_3 und MgO, im Strom von CCl_4 bilden sich Metallchloride (L. Meyer, B. 20. 682). Bildet mit H_2S und H_2Se die Verbindungen $CCl_4.2H_2S + 23H_2O$ und $CCl_4.2H_2Se + 23H_2O$ (Forcrand, A. ch. [5] 28. 19).

Perchloräthan.

Hexachloräthan, Pentachloräthylchlorür, Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, Kohlenstoffsuperchlorür, Dreifach-Chlorkohlenstoff.

C_2Cl_6; $Cl_3C—CCl_3$; MG. 236,16; 100 Thle. enthalten 10,13 C, 89,87 Cl.

Geschichtliches. Faraday entdeckte 1821 C_2Cl_6 als die erste damals bekannte Verbindung von Cl mit C bei der Einwirkung „von oxydirt salzsaurem Gase auf das Oel des ölbildenden Gases“ und ermittelte sogleich seine Zusammensetzung richtig (B. J. 2. 62; Phil. Trans. 1821. 1; A. ch. 18. 48).

Bildung. Aus $C_2H_2Cl_2$ und Cl unter Mitwirkung des Sonnenlichtes (Faraday l. c.); durch Chloriren von C_2H_5Cl (Regnault, A. ch. [2] 69. 165; 71. 371; A. 33. 323; Laurent, A. ch. [2] 64.

328; J. pr. **11**. 423); bei der abwechselnden Behandlung von C_2H_5Cl mit alkoholischem KOH und Cl (Regnault l. c.); bei der Einwirkung von Cl im Sonnenlicht auf: Diäthylsulfid (Ebelmen und Bouquet, A. ch. [3] **17**. 69), Essigäther (Le Blanc, A. ch. [2] **10**. 177), Amyläther (Malaguti, A. ch. [3] **27**. 417), Aethyläther (Malaguti, A. ch. [3] **27**. 16; Regnault l. c.), Aethylsulfür (Riche, A. ch. [3] **43**. 297; A. **92**. 353), salzsaures Aethylamin (Geuther und Hofacker, A. **108**. 51), Buttersäure (Naumann, A. **119**. 120; J. **1861**. 462), auf eine siedende Lsg. von Cyanquecksilber (Basset, Ch. N. **20**. 175; J. **1869**. 339). Aus CCl_4 im glühenden Rohr (Kolbe, A. **54**. 147) oder aus CCl_4 mit H im glühenden Rohr (Städler, Spl. **7**. 168; J. **1870**. 433); beim Behandeln von CCl_4 mit Cu-Pulver (Radziszewski, B. **17**. 834) oder mit molekularem Ag (Goldschmidt, B. **14**. 928); bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetylchlorür im zugeschmolzenen Rohr (Hübner und Müller, Z. **1870**. 328; J. **1870**. 437); aus Propylchlorid oder Isobutylchlorid und überschüssigem JCl_3 bei 200° (Krafft; Merz, B. **8**. 1298); aus $CClOO.C_2Cl_5$ und Al_2Cl_6 (Müller, **258**. 63).

Darstellung. Man sättigt siedendes C_2H_5Cl anhaltend mit Cl, bis kein HCl mehr entweicht. Beim Erkalten kryst. C_2Cl_6, aus den Mutterlaugen kann durch starke Abkühlung weiteres Produkt gewonnen werden (Liebig, A. **1**. 219). Auch die Zersetzung von CCl_4 beim Hindurchleiten durch glühende Röhren und besonders bei Gegenwart von H lässt sich zur Darstellung verwenden. Man erhält in letzterem Fall geradeauf C_2Cl_6 ohne merkliche Zersetzung in C_2Cl_4 und freies Cl (Kolbe, A. **54**. 147; Basset, Ch. N. **20**. 175; J. **1869**. 339; Stadler, Spl. **7**. 168; J. **1870**. 433).

Eigenschaften. Farblos, fest, riecht kampherartig. Wasserhelle, häufig dendritische Säulen (Faraday l. c.), rhombisch (Brooke, Laurent l. c.). C_2Cl_6 existirt in drei physikalisch isomeren Modifikationen, die durch T-Aenderungen in einander übergeführt werden können. Als Lösungsmittel ist Terpentinöl oder Anilin anzuwenden. Bei höchster T. bilden sich reguläre Krystalle, die beim Abkühlen erst in asymmetrische, dann in rhombische übergehen; beim Erwärmen verwandeln sich die letzteren wieder in asymmetrische und diese in rhombische Formen (O. Lehmann, J. **1892**. 369; Z. Kryst. **6**. 850). Verdunstet schon bei gewöhnlicher T. S. liegt bei gewöhnlichem Druck höher als der Sied.: 185 bis 186°, 184,5 bis 185°, korr. 187,71 bis 188,5° und 186,85 bis 187,40° (Städel und Hahn, B. **11**. 1738).

Sied.	Druck in mm Hg von 0°	Sied.	Druck in mm Hg von 0°	Sied.	Druck in mm Hg von 0°
199,0°	1044,16	191,0°	882,76	187,2°	820,86
198,5	1033,30	190,2	869,76	186,3	801,99
197,0	1009,28	190,0	865,56	185,9	790,04
196,3	991,45	188,8	853,86	185,5	779,08
195,0	964,43	188,0	835,86	185,0	765,02
193,2	930,86				

(Städel und Hahn, B. **11**. 1735).

SG. 2,011 (Schröder, B. 13. 1070), D. 8,15 (Regnault l. c.). Die Lsg. in 4 Thln. CS_2 ist für Wärmestrahlung wenig durchgängig (Schultz-Sellack, J. 1869. 136; B. A. 1869. 745; P. A. 139. 182). Löst sich kaum in H_2O, leicht in Alk., Ae., CS_2, ätherischen und fetten Oelen.

C_2Cl_6 ist schwer verbrennlich, brennt jedoch in der Weingeistflamme mit rother Flamme unter Bildung von HCl (Faraday l. c.). Zerfällt bei Glühhitze in C_2Cl_4 und freies Cl (Faraday l. c.). Alkoholisches KOH bildet im Rohr bei 100° C_2H_4, H und Oxalsäure (Berthelot, J. 1858. 396; A. ch. [3] 54. 87; A. 109. 118); auch festes KOH bildet bei 200° Oxalsäure (Geuther, J. 1959. 277). Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht CCl_4 und dessen Zersetzungsprodukte durch ersteres (Geuther, J. 1873. 316; J. pr. [2] 7. 107). Zn und H_2SO_4 reduziren C_2Cl_6 zu C_2Cl_4 (Geuther, A. 107. 212), ebenso wirkt alkoholisches KSH (Regnault, A. 33. 323), ebenso beim Erhitzen mit Ag auf 280°. Beim Durchleiten des Dampfes durch eine glühende Röhre mit H wird C_2H_4 und wenig CH_4 gebildet (Berthelot, A. ch. [3] 53. 69). Wird in der Hitze durch NH_3 zersetzt (Bineau, A. ch. [2] 70. 270). SO_3 wirkt bei 150° nach: $C_2Cl_6 + 2SO_3 = CCl_3COCl + S_2O_5Cl_2$ (Prudhomme, A. 156. 342), daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (Armstrong, J. 1870. 397; J. pr. [2] 1. 244). HCl, HNO_3 ist ohne Einwirkung; löst sich in kochender HNO_3 und scheidet sich beim Erkalten und durch H_2O wieder aus (Faraday l. c.). Mit J erh. bildet sich C_2Cl_4 und ClJ. Aehnlich wirkt S und P (Faraday l. c.). Metalle, im C_2Cl_6-Dampf erh., verwandeln sich in Metallchloride unter Abscheidung von C. Glühendes BaO, SrO, CaO bilden unter Feuererscheinung und Abscheidung von C Karbonate und Metallchloride. Mit erh. PbO entsteht $PbCl_2$, CO_2 und CO, mit ZnO ausserdem zuweilen $COCl_2$, mit CuO, SnO, HgO und PbO_2 bilden sich nur Metallchloride und CO_2 (Faraday l. c.).

Perchloräthylen.

Tetrachloräthylen, Einfach-Chlorkohlenstoff.

C_2Cl_4; $Cl_2C{=}CCl_2$; MG. 165,42; 100 Thle. enthalten 14,47 C, 85,53 Cl.

Geschichtliches. Zugleich bei Entdeckung von C_2Cl_6 erhielt Faraday 1821 C_2Cl_4, indem er erstere Verbindung zum Glühen erhitzte (B. J. 2. 64; A. ch. [2] 18. 48).

Bildung. Aus C_2Cl_6 durch Abspaltung von Cl_2 in der Hitze (Faraday l. c.) oder durch Behandeln von C_2Cl_6 mit alkoholischem KSH (Regnault, A. 33. 324; Kolbe, A. 54. 146); durch Behandeln von C_2Cl_6 mit anderen Reduktionsmitteln: Zn und H_2SO_4 (Geuther, A. 107. 212); durch Zersetzung von CCl_4-Dämpfen in einem mit Glasstücken gefüllten, lebhaft roth glühenden Rohre (Regnault, A. 33. 333; Kolbe, A. 54. 146); beim längeren Kochen von Chloral mit Al_2Cl_6 nach: $3CCl_3CHO + AlCl_3 = 3C_2Cl_4 + Al(OH)_3$ (Combes, A. ch. [6] 12. 269); aus $CClO_2.CCl_2.CHCl_2$ mit Al_2Cl_6 (Müller, A. 258. 68).

Darstellung. Man setzt C_2Cl_6 in kleinen Portionen zu einem mit H_2S ges. und in Weingeist gelösten Kaliumsulfhydrat, wobei in lebhafter Reaktion H_2S frei wird. Nach beendigter Gasentwickelung dest. man und versetzt das alkoholische Destillat mit H_2O, wobei sich sogleich C_2Cl_4 als farblose Flüss. absetzt (Regnault l. c.), oder man dest. C_2Cl_6 direkt mit alkoholischer, mit H_2S ges. KSH-Lsg. (Kolbe l. c.). Man bringt C_2Cl_6 in einem Kölbchen mit granulirtem Zn und H_2O zusammen und gibt von Zeit zu Zeit etwas H_2SO_4 zu, so dass eine mässige H-Entwickelung stattfindet. Nach mehrstündiger Einwirkung dest. man mit Wasserdämpfen über. Bei dieser Reaktion lässt H_2SO_4 nicht durch HCl ersetzen. Die Reduktion erfolgt an jenen Stellen, wo sich C_2Cl_6 und Zn berühren (Geuther l. c.). Auch durch wiederholte Dest. von C_2Cl_6 mit Anilin kann C_2Cl_4 dargestellt werden. Um das Destillat von beigemengtem Anilin zu befreien, wird es mit verd. H_2SO_4 und H_2O gewaschen (Bourgoin, J. **1875**. 261; C. r. **80**. 971; A. ch. [5] **6**. 142).

Eigenschaften. Farblose, ätherische Flüss. SG. 1,5526 (Faraday); 1,619 bei 20° (Regnault); 1,612 bei 10° (Geuther); 1,6595 bei 0° (Bourgoin); 1,6312 bei 9,4°, bezogen auf H_2O von 4° = 1; 1,4484 und 1,4489 bei 120° (Sied.), bezogen auf H_2O von 4° (R. Schiff, A. **220**. 97). Ist bei —18° noch flüssig (Faraday). Sied. 122° (Regnault); 116,7° (Geuther); 121° (Bourgoin l. c.); 120 bis 121° bei 753,7 mm (R. Schiff, A. **220**. 97).

D. gefunden 0,0864 (R. Schiff l. c.). Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 9,4 und 120° = 0,001147 (R. Schiff l. c.). Bildungswärme für gasförmiges C_2Cl_4 —1150 cal., für flüss. etwa + 6000 cal. (Thomsen, B. **15**. 3002). Bricht das Licht ungefähr so stark wie geschmolzener Kampher (Faraday); leitet die Elektricität nicht (Faraday). Unlösl. in H_2O, lösl. in Alk., Ae. und fetten Oelen (Faraday).

Ist in trockenem O ganz unverbrennlich, wenn die T. nicht sehr erhöht ist. In der Flamme einer Weingeistlampe bildet es HCl und brennt mit glänzender Flamme (Faraday); verhält sich gegen H wie C_2Cl_6 (Faraday). Alkalien und Säuren greifen nicht an (Faraday). SO_3 bildet bei 150° Trichloracetylchlorid $CCl_2:CCl_2 + SO_3 = CCl_3COCl + SO_2$ (Beilstein, 3. Aufl., **1**. 158); absorbirt Cl und bildet damit im Sonnenlicht C_2Cl_6, im gewöhnlichen Tageslicht nicht (Faraday), unter einer Schicht von H_2O bildet sich zugleich Trichloressigsäure (Beilstein, 3. Aufl., **1**. 158). Löst J, ohne davon verändert zu werden, und wird roth (Faraday), wird von molekularem Ag bei 300° nicht angegriffen (Goldschmidt, B. **14**. 929). Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 100 bis 120° werden wesentlich Dichloressigester und diäthylätherglyoxylsaures Natron und da neben wenig Trichloräthoxyläthylen $C_4H_5Cl_3O$ und dreibasischer Dichloressigäther $C_8H_{16}Cl_2O_3$ gebildet (Geuther und Fischer, J. **1864**. 316; Z. **1864**. 269). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst — und zwar um so mehr, je kürzer die Einwirkung dauert — Trichlorvinyläthyläther entsteht: $CCl_2 = CCl_2 + C_2H_5ONa = CCl_2:CCl.OC_2H_5 + NaCl$. Dieser Ae. setzt sich dann weiter um (Geuther; Brockhoff; J. **1873**. 314; J. pr. [2] **7**. 101).

Kohlenoxychlorid.

Chlorkohlensäure, Carbonylchlorid, Phosgen, Kohlenoxychlorid.

$COCl_2$; $O=CCl_2$; MG. 98,67; 100 Thle. enthalten 12,13 C, 16,17 O, 71,70 Cl.

Geschichtliches. Während Gay-Lussac und Thénard (Réch. pysico-chimiques), zu dem Resultat gekommen waren, dass Cl auf CO ohne Wirkung sei, fand J. Davy (Schw. 3. 429; Gilb. **40.** 220), dass diese Einwirkung leicht im Sonnenlichte stattfindet. Gegenüber Murray, welcher in seinem Widerspruch gegen H. Davy's Chlortheorie behauptete, dass bei der Einwirkung von Cl (oxygenirte Salzsäure) auf CO CO_2 entstände, zeigte J. Davy (l. c.), dass eine eigenthümliche neue Verbinduug von CO und Cl entsteht, deren Eigenschaften er sehr vollständig beschrieb. Gay-Lussac und Thénard bestätigten diese Versuche. Davy untersuchte die Verbindung 1812 (Schw. 9. 199; Gilb. **43.** 296), genauer und gab ihr den Namen Phosgen (Φῶς und γίγνομαι), „um dadurch ihre Entstehungsart durch Hülfe des Lichts, die einzige bisher gelungene", zu bezeichnen. Regnault untersuchte 1839 (J. pr. **18.** 101; A. ch. **69.** 180) die Einwirkung von $COCl_2$ auf NH_3 und fand, dass sich hierbei ein Gemenge von Salmiak und „Carbonamid" bildet, welches er indess nicht für Harnstoff hielt. „Man erkennt leicht den Unterschied zwischen diesen beiden isomerischen Zusammensetzungen, wenn man das At. des Carbonamids als aus CON_2H_4 und das At. des Harnstoffes als aus $C_2O_2N_4H_8$ gebildet betrachtet."

Bildung. Entsteht aus Cl und CO unter Einwirkung des Sonnenlichtes (J. Davy, Gilb. **40.** 220; **43.** 296; Schw. 3. 449; 9. 199) oder beim Ueberleiten der Gase über glühenden Pt-Schwamm (Schützenberger, J. **1868.** 174) oder beim Leiten derselben durch ein sehr langes Rohr mit Kohlenstückchen (Schiel, J. **1864.** 359; Z. **74.** 220), besonders Thierkohle (Paterno, B. **1871.** 1838); beim Ueberleiten von CO über geschmolzenes AgCl (Göbel, B. J. **16.** 162; J. pr. **6.** 388), über Antimonpentachlorid (Hofmann, A. **70.** 139). Aus Na_2CO_3 und PCl_5 (Gustavson, B. **3.** 991), aus CCl_4 und P_2O_5 (Gustavson, Z. **1871.** 615), aus CCl_4 und CO; beim Ueberleiten von CCl_4 und CO über Bimstein bei 350° oder beim Erhitzen von CCl_4 mit ZnO (Schützenberger, Z. **1868.** 382; C. r. **66.** 747), aus CO_2 und CCl_4 unter denselben Bedingungen (Schützenberger l. c.); aus CCl_4 und SO_3 (Schützenberger, J. **1869.** 631; Armstrong, B. **3.** 730); aus CS_2 und Unterchlorigsäureanhydrid (Schützenberger, B. **2.** 219); aus $CHCl_3$ durch Erhitzen mit SO_3HCl auf 120° (Dewar; Cranstone, Z. **1869.** 734; Ch. N. **20.** 174). Beim Erwärmen von $CHCl_3$ mit Kaliumdichromat und konz. H_2SO_4 (Emmerling und Lengyel, B. **2.** 547); aus Chloral durch Zersetzung mit Cl im Sonnenlicht nach: $CCl_3CHO + 4Cl = CCl_4 + CO_2 + HCl$ (Gautier, J. **1885.** 1, 1294; C. r. **101.** 1161). Perchlorameisensäuremethyläther, durch ein auf 340 bis 350° erh.

Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in $COCl_2$ (Cahour, A. ch. [3] 19. 352).

Darstellung. 1. Man leitet wohlgetrocknetes, reines Cl und CO auf den Boden einer 10-Literflasche aus weissem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grossen Kolben über (Wilm und Wischin, A. **147**. 150). Die Reaktion wird durch Sonnenlicht oder Magnesiumlicht (Kraut, Gmelin-Kr. I. 2. 386) eingeleitet und geht dann auch bei diffusem Tageslicht weiter. — 2. Man leitet das Gemisch von Cl und CO durch eine 30 cm lange, mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Reaktion verläuft auch ohne Sonnenlicht (Paterno l. c.).

Eigenschaften. Farbloses Gas, riecht erstickend und reizt die Augen; leicht kondensirbar. Sied. 8,2 bei 756,4 mm. SG. 1,432 bei 0°; 1,392 bei 18,6°, bezogen auf H_2O von 4° (Emmerling und Lengyel, Spl. **7**. 105). SG. des Dampfes 3,6808 (Davy); 3,4604 (Thomson); 3,505 bei 0° und 760 mm (Emmerling und Lengyel). Bildungswärme $CO + 2Cl = +18800$ cal. (Berthelot, J. **1878**. 98; C. r. **87**. 571; Ch. C. **1878**. 788; A. ch. [5] **17**. 129). $(C, O, Cl_2) = 55140$ cal. und $(CO, Cl_2) = 26140$ cal., $(COCl_2, aq) = 47970$ cal. (Thomsen, J. **1883**. 151; B. **1883**. 2619). Oberflächenspannung R. Eötvös (J. **1886**. 81; P. A. [2] **27**. 448).

Sehr lösl. in Benzol, Eisessig und den meisten flüss. Kohlenwasserstoffen (Berthelot, A. **156**. 221). H_2O absorbirt etwa 2 Vol., zersetzt jedoch rasch in CO_2 und HCl. Bildet an der Luft keine Dämpfe, färbt Lackmuspapier roth, kondensirt sich mit NH_3 unter Bildung eines weissen Salzes (J. Davy l. c.). Dies Salz ist ein Gemenge von NH_4Cl und $CO(NH_2)_2$ (Regnault l. c.; Hofmann, A. **70**. 139; Nathanson, A. **98**. 287; Bouchardat, A. **154**. 354). Schmelzendes Sn bildet $SnCl_4$ und CO. Zn, Sn und As verhalten sich $COCl_2$ gegenüber analog. K wirkt wenig heftig und scheidet C ab (J. Davy l. c.), ZnO bildet $ZnOCl_2$ und CO_2, schmelzendes Sb_2O_3 bildet SbOCl und Sb_2O_5 neben CO_2 (J. Davy l. c.), S und P wirken nicht ein (J. Davy l. c.). Mit H oder O gemischt entzündet sich $COCl_2$ durch den elektrischen Funken nicht, mit H und O gemischt bildet sich unter heftiger Explosion HCl und CO_2 (J. Davy l. c.).

Zersetzt sich mit H_2O unter Bildung von CO_2 und HCl (J. Davy l. c.); mit wässerigen Alkalien bildet sich unterchlorigsaures und kohlensaures Alkali. Trockenes $CaCO_3$ und $BaCO_3$, CaO wirken nicht ein (J. Davy l. c.). Wird von $AsCl_3$ und SCl_2 absorbirt (J. Davy l. c.); bildet mit Alk. Chlorkohlensäureäther (Chlorameisensäureester) nach: $COCl_2 + C_2H_5OH = CO.Cl.OC_2H_5 + HCl$.

Einwirkung auf Cyan und Amide M. Loeb (Ch. C. **1887**. 635; J. **1887**. 878). Mit den substituirten Ammoniaken (Anilin, auch Harnstoff etc.) werden substituirte Harnstoffe gebildet (A. W. Hofmann l. c.). Bildet mit CH_3COOH bei 120° Acetylchlorid nach: $COCl_2 + CH_3COOH = CH_3COCl + CO_2 + HCl$ (Kempf, J. pr. [2] **1**. 402).

Kohlenstoff und Brom.

Verbindungen von Br mit C wurden schon früher erhalten, ohne dass sich indess genau feststellen lässt, welche Bromkohlenstoffe oder ob Gemische vorlagen (Serullas, B. J. 8. 88; A. ch. 11. 163; Mitscherlich, B. J. 8. 87; P. A. 11. 163; Serullas, 9. 76; A. ch. 39. 225).

Kohlenstofftetrabromid.

Perbrommethan, Vierfach-Bromkohlenstoff.
Tribrommethylbromür.

CBr_4; MG. 331,01; 100 Thle. enthalten 3,62 C, 96,38 Br.

Geschichtliches. Kolbe versuchte 1845 CBr_4 auf ähnliche Weise wie CCl_4, durch Behandeln von CS_2 mit Br, zu erhalten, jedoch ohne Resultat (Kolbe, A. 54. 148); Bolas und Groves erhielten 1870 CBr_4 durch Einwirkung von BrJ auf CS_2 (Bolas und Groves, Ch. Soc. [2] 8. 161; A. 156. 60).

Vorkommen. Findet sich im Br, das aus Seepflanzen bereitet wird (Hamilton, Soc. 39. 48).

Bildung. Br wirkt auf C nicht direkt ein. Ebensowenig wirkt Br auf CS_2, weder bei 180° noch beim Durchleiten durch rothglühende Röhren (Kolbe l. c.; Bolas und Groves l. c.). Bildet sich bei der Einwirkung von $SbBr_3$, $BiBr_3$, $AsBr_3$, $AuBr_3$, $ZnBr_2$, $NiBr_2$ neben Br auf CS_2 oder auf Brompikrin bei 180 bis 200°. Die Bromide von P, Fe, Sn, S geben hierbei nur Spuren (Bolas und Groves l. c.; Soc. [2] 9. 773; Z. 7. 432). Bildet sich auch bei der Zersetzung von Brompikrin durch Hitze (Bolas und Groves l. c.), beim Erwärmen von $CHCl_3$ mit BrJ auf 150° (Bolas und Groves l. c.), entsteht aus $CHBr_3$ mit überschüssigem Br in alkoholischer Lsg. unter Mitwirkung des Sonnenlichtes (Hlasiwetz und Habermann, A. 159. 322; A. 167. 174); auch mit H_2O überschichtet, verwandelt sich $CHBr_3$ mit Br in CBr_4 (Habermann l. c.). Bildet sich beim Erwärmen von CHJ_3 mit überschüssigem Br auf 180° (Bolas und Groves l. c.), aus CCl_4 und Al_2Br_6 (Gustavson, Ж 13. 286), aus CJ_4, wenn man diesen mit Br unter H_2O behandelt (Gustavson, A. 172. 176). Bei Einwirkung von Br auf Essigäther bildet sich CBr_4 neben anderen Produkten (Schäffer, B. 4. 366). CBr_4 bildet sich bei Einwirkung von Br und Alkali bei grosser Verdünnung auf fette und aromatische Ketone (Aceton, Mesityloxyd, Carvol); dies scheint eine allgemeine Reaktion auf Ketone zu sein, wenn der Prozess so langsam geht, dass das intermediär gebildete Bromoform noch weiter bromirt werden kann (Wallach, A. 275. 145).

Darstellung. 2 Thle. CS_2, 3 Thle. J und 14 Thle. Br werden in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 48 Stunden lang auf 150° erh.,

der Inhalt mit einem Ueberschuss von Aetznatron versetzt und dest., bis kein CBr_4 mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. CBr_4 wird von H_2O möglichst befreit in einer kleinen Menge Alk. heiss gelöst, filtr. und erkalten gelassen (Bolas und Groves, A. **156**. 61). Hierbei ist es vortheilhaft, 96 Stunden zu erh. und stark im Wasserdampfe zu dest., in Ae. zu lösen und den Ae. abzudest. Der Rückstand wird zur Entfernung von CS_2 auf 100° erw. und dann aus Alk. umkryt. (Höland, A. **240**. 238).

Eigenschaften. Farblose Tafeln von eigenthümlichem, schwach aromatischem, an Kampher erinnerndem Geruch, deren Dampf die Nasenschleimhäute stark reizt und Thränen erregt (Höland l. c.). Sublimiren schon bei gewöhnlicher T. langsam.

Sied.	bei mm Hg	Sied.	bei mm Hg
101,75°	50	165,5°	430
120,5 bis 121	100	169,5	482
143 „ 143,5	228	170	558
150 „ 150,5	280	189,5	760
160,25 „ 161	380		

Von einem Druck von ca. 350 mm an findet bei der Dest. geringe Zersetzung statt (Bolas und Groves l. c.). S. 92,5° (Bolas und Groves l. c.). Fast unlösl. in H_2O, llösl. in Ae., CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, $CHBr_3$, C_6H_6, Alk. Zerfällt bei 350° in C_2Br_4 und Br und schliesslich C_6Br_6 (Wahl, B. **11**. 2239). Spaltet im verschlossenen Rohr bei 220° Br ab und bildet C_2Br_6 (Höland l. c.). Die alkoholische Lsg. zersetzt sich beim Sied. unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkoholisches KOH bildet KBr, K_2CO_3. Mit Alk. entstehen $CHBr_3$ und CH_2Br_2 (Gustavson l. c.).

Perbromäthan.

Hexabromäthan, Tetrabromäthylenbromid, Anderthalbfach-Bromkohlenstoff, Dreifach-Bromkohlenstoff.

C_2Br_6; $Br_3C—CBr_3$; MG. 502,50; 100 Thle. enthalten 4,76 C, 95,24 Br.

Geschichtliches. Wurde zuerst 1862 von Reboul durch Erhitzen von $CHBr_2CBr_3$ mit Br und H_2O erhalten (A. **124**. 271; C. r. **54**. 1229; Inst. **1862**. 218).

Bildung. Bei der Zersetzung von CBr_4 im rothglühenden Rohr in sehr kleiner Menge (Bolas und Groves, A. **156**. 60); bildet sich auch bei der Einwirkung von Br auf Mucobromsäure (Limpricht und Delbrück, A. **165**. 298).

Darstellung. Erh. man $CHBr_2CBr_3$ (Pentabromäthan) oder ein Gemisch von diesem und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$ im zugeschmolzenen Rohr 15 bis 20 Stunden lang auf 100° oder besser einige Stunden auf

180°, so bildet sich neben HBr C_2Br_6, der sich am Boden abscheidet. Die übrig bleibende Flüss. scheidet beim Verdunsten noch viel C_2Br_6 neben Tribromäthylen ab, welche durch Alk. getrennt werden (Reboul, A. **124**. 267). Aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 durch Vermischen mit Br und Eintragen von Ae. (Ж **13**. 287).

Eigenschaften. Harte, rektanguläre Prismen, aus CS_2 kryst. Schwerlösl. in siedendem Alk., llösl. in CS_2 (Reboul l. c.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (Unterschied und Trennung von C_2Br_4) (Merz und Weith, B. 2. 2239). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200 bis 210°, ohne zu schmelzen, in Br und C_2Br_4 (Reboul). Der Zerfall beginnt bei 180°, scheint jedoch erst bei 220° komplett zu werden (Merz und Weith, B. **11**. 2239). Liefert mit Anilin und alkoholischem KOH erh. keine bemerkbare Isocyanürreaktion (Merz und Weith l. c.).

Perbromäthylen.

Zweifach-Bromkohlenstoff. Tetrabromäthylen.
Einfach-Bromkohlenstoff.

C_2Br_4; $Br_2C{=}CBr_2$; MG. 342,98; 100 Thle. enthalten 6,98 C, 93,02 Br.

Geschichtliches. Wurde 1829 von Löwig erhalten bei der Behandlung von Alk. und Ae. mit Br (B. J. **10**. 69; P. A. **16**. 397).

Bildung und Darstellung. Bildet sich bei der Behandlung von Pentabromäthan $CHBr_2.CBr_3$ mit alkoholischem Kali. Wird durch Zusatz von H_2O zu der alkoholischen Flüss. als ein Oel ausgefällt, welches beim langsamen Ausscheiden durch freiwillige Verdunstung seiner Lsg. in Alk. oder Ae. kryst. (Lennox, A. **122**. 126). Bildet sich auch beim Erhitzen des C_2Br_6 im zugeschmolzenen Rohr durch Abspaltung von Br (Höland, A. **240**. 239); beim Erhitzen von C_2H_5J mit Br oder von $C_2H_2Br_2$ mit J-haltigem Br auf 250° neben etwas C_2Br_6 (Merz und Weith, B. **11**. 2238).

Eigenschaften. Aromatisch riechende, brennend schmeckende Tafeln. S. 53°, mit Wasserdämpfen flüchtig (Merz und Weith l. c.; Lemcox l. c.), sublimirt bei höherer T. und wird durch Mineralsäuren nicht angegriffen (Lennox l. c.), llösl. in Alk. und Ae.

Kohlenstoffchlorobromide. Von Derivaten von CH_4, C_2H_6 und C_2H_4 sind bekannt die Verbindungen CCl_3Br Trichlormonobrommethan, $C_2Cl_4Br_2$ symmetrisches und unsymmetrisches Tetrachlordibromäthan, C_2ClBr_3 Monochlortribromäthylen, $C_2Cl_2Br_2$ Dichlordibromäthylen. Ein gemischtes Halogensubstitutionsprodukt des C_2H_2 ist nicht bekannt.

Trichlormonobrommethan CCl_3Br; MG. 197,84; 100 Thle. enthalten 6,05 C, 53,63 Cl, 40,32 Br; entsteht beim Erhitzen von CCl_3SO_2Br mit Alk. auf 100° nach: $CCl_3SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$ (Löw, Z. **1869**. 624); bei der Einwirkung von Br auf $CHCl_3$ (Paterno, J. **1871**. 259; G.

1871. 593; Friedel und Silva, J. **1872**. 300; Bl. **17**. 538) oder bei der Einwirkung von Br auf trichloressigsaures Kali (van t'Hoff, B. **10**. 678). Flüss., frisch dest. farblos, im Licht sich durch Ausscheidung von Br leicht braun färbend, Geruch dem des $CHCl_3$ oder CCl_4 ähnlich. SG. 0° 2,058, 19,5° 2,017, 99,8° 1,842 (Paterno l. c.); SG. 2,05496 bei 0°, bezogen auf H_2O von 4° (Thorpe, Soc. **37**. 203); SG. 2,063 bei 0°, 2,016 bei 25° (Friedel und Silva l. c.).

Sied. 104,3 (Paterno l. c.), 103 bis 104 bei 752 mm (Friedel und Silva), 104,07 korr. bei 755,5 mm (Thorpe).

Ausdehnung durch die Wärme.

t	Vol. beob.	Vol. ber.	t	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	3429,3	3428,9	56,21°	3642,6	3642,9
9,57	3463,6	3463,8	65,69	3682,2	3681,9
18,34	3496,0	3496,2	75,08	3721,7	3721,6
27,97	3532,3	3532,4	81,76	3750,2	3750,5
35,15	3560,0	3559,8	90,99	3791,7	3791,5
46,82	3605,2	3605,2	101,89	3841,9	3841,7

Hieraus ergibt sich die Interpolationsformel: $V = 3428,89 + 3,62357t + 0,002156213t^2 + 0,000020032t^3$ oder zugleich unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases (0,00002553): $V = 1 + 0,00108231t + 0,00000065582t^2 + 0,000000058582t^3$, und hieraus ergibt sich für die Ausdehnung zwischen 0 und 105° die folgende Tabelle:

t	Vol.	Δ	t	Vol.	Δ
0°	1,00000		55°	1,06249	
		543			608
5	1,00543		60	1,06857	
		546			616
10	1,01089		65	1,07473	
		551			625
15	1,01640		70	1,08098	
		556			635
20	1,02196		75	1,08733	
		560			645
25	1,02756		80	1,09378	
		566			655
30	1,03322		85	1,10033	
		572			666
35	1,03894		90	1,10699	
		578			677
40	1,04472		95	1,11376	
		585			689
45	1,05057		100	1,12065	
		592			701
50	1,05649		105	1,12766	
		600			
55	1,06249		104,07	1,12634	

(Thorpe, Soc. **37**. 204).

Bildet mit H_2S die Verbindung $CCl_3Br.3H_2S + 23H_2O$ (Forcrand, A. ch. [5] **28**. 22).

Tetrachlordibromäthan, 1,1,2,2, (symmetrischer) Tetrachlordibromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$; $CCl_2Br—CCl_2Br$. MG. 324,94; 100 Thle. enthalten 7,37 C, 43,54 Cl, 49,09 Br; bildet sich aus C_2Cl_4 und Br im Sonnenlicht. Rechtwinkelige Tafeln (aus Ae., Alk.), zerfällt gegen 200° in Br und C_2Cl_4; ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder mit Zn

und H_2SO_4 (Malaguti; Bourgoin, J. **1875**. 267; C. r. **81**. 48; A. ch. [5] **6**. 138; Bl. **24**. 114).

Tetrachlordibromäthan, 1,1,1,2, (unsymmetrischer) Tetrachlordibromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$; CCl_3—$CClBr_2$. MG. 324,94; 100 Thle. enthalten 7,37 C, 43,54 Cl, 49,09 Br; entsteht durch Einwirkung von Cl auf $CHBr_2.CHBr_2$ (Acetylenperbromid) im diffusen oder konz. Sonnenlicht unter HCl-Entwickelung (Bourgoin, J. **1874**. 320; C. r. **79**. 1497); aus Pentachloräthan und Br bei 200° (Paterno, J. **1871**. 259; G. **1871**. 593). Rechtwinkelige Prismen aus Alk. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wlösl. in kaltem, llösl. in kochendem Alk. und in Ae. Entwickelt bei 185° Cl, zerfällt beim Erhitzen mit Anilin in Cl und $C_2Cl_2Br_2$.

Monochlortribromäthylen C_2ClBr_3; $CBr_2:CClBr$. MG. 286,62; 100 Thle. enthalten 4,18 C, 12,34 Cl, 83,48 Br; bildet sich aus C_2HClBr_4. S. 34°, Sied. 203 bis 205° bei 734 mm (Denzel, B. **12**. 2208).

Dichlordibromäthylen, 1,1 Dichlor-, 2,2 Dibromäthylen. $C_2Cl_2Br_2$; $CCl_2:CBr_2$; MG. 254,20; 100 Thle. enthalten 9,42 C, 27,83 Cl, 62,75 Br; bildet sich beim Erhitzen von $CCl_3.CClBr_2$ mit Anilin (Bourgoin, J. **1875**. 267; C. r. **81**. 48; A. ch. [5] **6**. 138; Bl. **24**. 114); aus $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem KOH (Denzel, A. **195**. 208). Oelartige Flüss., erstarrt bei —20°, Sied. wahrscheinlich bei 194°, nach den Sied. Regelmässigkeiten berechnet (Denzel l. c.); erstarrt bei —16° (Bourgoin l. c.), Sied. oberhalb 130° (Bourgoin l. c.).

Kohlenoxybromid, Carbonylbromid COBr?; ist nicht mit Sicherheit bekannt. Setzt man ein Gemenge von Br-Dampf mit CO dem Sonnenlicht aus, so nimmt die Farbe des Br ab, ohne jedoch vollständig zu verschwinden (J. Schiel, Spl. **2**. 311). Kaliumbichromat und H_2SO_4 wirken auf Bromoform so heftig ein, dass bei der starken CO_2-Entwickelung das wohl sicherlich gebildete $COBr_2$ nicht kondensirt werden kann. Besseren Erfolg hat man bei Anwendung von viel $K_2Cr_2O_7$ und wenig H_2SO_4, indem dieses dickflüss. Gemisch nur träge auf das Bromoform einwirkt. Auf solche Weise erhält man dann ein unreines Kohlenoxybromid (Emmerling, B. **13**. 873).

Kohlenstoff und Jod.

Perjodmethan, Kohlenstofftetrajodid CJ_4; MG. 518,13; 100 Thle. enthalten 2,31 C, 97,69 J. Bildung und Darstellung. Da CCl_4 auf Al_2J_6 äusserst heftig einwirkt, so lässt man CCl_4 mit dem gleichen Vol. CS_2 vermischt tropfenweise zu einer auf 0° abgekühlten ges. Lsg. von Al_2J_6 in CS_2 (etwa 3 Thle. CS_2 auf 1 Thl. Al_2J_6) fliessen. Man nimmt etwas weniger CCl_4 als die Gleichung $6CCl_4 + 4Al_2J_6 = 6CJ_4 + 4Al_2Cl_6$ verlangt. Ist alles CCl_4 verbraucht, so giesst man die Flüss. (eine Lsg. von CJ_4 in CS_2) von dem ausgeschiedenen Al_2Cl_6 ab und wäscht unter möglichstem Abschluss der Luft mit H_2O und dest. den CS_2 ab. Der körnig-kryst. Niederschlag wird durch Ueberleiten von trockenem CO_2 von CS_2 befreit, mit einer Lsg. von saurem schwefligsaurem Natrium gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute

50%. Weitere Reinigung durch Umkryst. aus CS_2 in zugeschmolzenen, umgebogenen Röhren, so dass eine Trennung von der Mutterlauge durch Umkippen, Abschneiden des Schenkels und Austreiben der letzten Spuren CS_2 durch einen CO_2-Strom möglich ist. Aus BJ_3 und CCl_4 (Moissan, B. **24**. [3] 732; C. r. **113**. 19).

Eigenschaften. Dunkelrothe, regulär kryst. Octaëder, die ein lebhaft mennigrothes Pulver geben. SG. 4,32 bei 20,2°. Lösl. in CS_2, Methyljodür, Alk., Ae. Zersetzt sich an der Luft langsam, bei höherer T. rasch, wobei CO_2 und J gebildet werden und C zurückbleibt. Auf die Lsg. von CJ_4 wirkt die Luft noch energischer ein. Bildet, unter H_2O mit Cl behandelt, CCl_4, mit Br CBr_4. Liefert beim Kochen mit H_2O und schwacher HJ CHJ_3. Alkoholisches KOH zersetzt leicht, H_2SO_4, wässeriges KOH schwierig (Gustavson, A. **172**. 173). Sublimirt zwischen 90 bis 100° im Vakuum in rubinähnlichen Kryst., wird bei 140° im H-Strom zu Jodoform reduzirt, durch Cl in CCl_4 verwandelt, durch O, S, HCl, HJ in der Wärme, ferner durch P, Alkalimetalle, Ag, Hg, Chromsäurelsg. in der Kälte angegriffen und setzt sich mit AgFl zu CFl_4 um (Moissan l. c.).

Tetrajodäthylen, Perjodäthylen C_2J_4; $CJ_2.CJ_2$; MG. 530,10; 100 Thle. enthalten 4,52 C, 95,48 J; bildet sich beim Behandeln von Acetylenkupfer oder der Cu-Verbindung der Propiolsäure $C_3H_2O_2$ mit einer wässerigen Lsg. von J in KJ. Prismen aus Ae., schmilzt unter Zersetzung gegen 165° (Homolka und Holz, B. **18**. 2283).

Dijodacetylen C_2J_2; $CJ:CJ$; MG. 277,02; 100 Thle. enthalten 8,64 C, 91,36 J; bildet sich beim Schütteln von C_2H_2 mit ätherischer J-Lsg. Kryst.; S. 78°; wandelt sich am Licht, schneller beim Erwärmen im Wasserbade in eine polymere Modifikation um. Liefert beim Behandeln mit überschüssiger ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lsg. Cu_2J_2 und Acetylenkupfer (Behrend, A. **135**. 258; Baeyer, B. **18**. 2275).

Dichlordijodmethan CCl_2J_2; MG. 335,79; 100 Thle. enthalten 3,56 C, 21,07 Cl, 75,37 J_2; bildet sich neben $CHCl_2J$ beim Erhitzen von 6,3 g CH_2Cl_2 mit 38 g J und 24 g Br auf 110 bis 180°. Kleine, glänzende Schuppen, schmilzt bei 280° unter Zersetzung; lösl. in Alk. unter Zersetzung (Höland, A. **240**. 233).

Trichlormonojodmethan CCl_3J; MG. 244,62; 100 Thle. enthalten 4,91 C, 43,37 Cl, 51,72 J; bildet sich bei Einwirkung von Al_2J_6 bei 0° auf mit dem gleichen Gewicht CS_2 verd. CCl_4, wenn letzteres im Ueberschuss ist. Die gelbliche Flüss. wird in der Kälte fest und schmilzt bei —19°. Dichte bei 17° 2,36. Sied. 142°, wobei theilweise Zersetzung nach: $2CCl_3J = C_2Cl_6 + J_2$ erfolgt. Im Vakuum unzersetzt destillirbar; von aromatischem Geruch. Die Dämpfe reizen zu Thränen. An der Luft scheiden die Dämpfe J ab und nehmen einen starken Geruch nach $COCl_2$ an. Das Licht begünstigt die Zersetzung. Hg bewirkt die Zersetzung vollständig (A. Besson, Ch. C. **1893**. I. 198; C. r. **115**. 1078).

Kohlenstoff und Schwefel.

C und S verbinden sich wahrscheinlich in mehreren Verhältnissen. Ausser dem dem CO_2 entsprechenden CS_2 existiren möglicherweise CS,

CO entsprechend, C_2S_3 und C_5S_2. Die Verbindung C_2S_3 entspricht vielleicht dem nicht existirenden Oxalsäureanhydrid HOOC.COOH—H_2O = OC—CO, C_2O_3 gemäss der allgemeinen Analogie und gegenseitigen
\\/
O
Substituirbarkeit der Elemente O und S.

Schwefelkohlenstoff.

Kohlenstoffdisulfid, Schwefelalkohol.

CS_2; MG. 75,93; 100 Thle. enthalten 15,76 C, 84,24 S.

Geschichtliches. In der Absicht, aus Schwefelkiesen eine grössere Menge von S zu erhalten, als durch blosse Dest., erh. 1796 Lampadius die Kiese mit Kohle und erhielt dabei eine kleine Quantität einer „feinen" Flüss., über welche Gren in seinem Journ. d. Phys. (3. 304) berichtete, Ohne Kenntniss dieser Versuche studirten 1803 Clement und Desormes die Einwirkung von S auf Kohle, um zu entscheiden, ob letztere H enthalte. Sie erhielten dabei eine Flüss., die sie sofort als eine Verbindung von S und C ansprachen. Diese richtige Annahme verdankten sie indess nicht einer sicheren Analyse, sondern dem zufälligen Umstande, dass ihre Substanz, offenbar in Folge von Verunreinigung, beim Verbrennen einen Rückstand von C hinterliess. Demgemäss gaben sie ihr den Namen „Schwefelkohlenstoff", „soufre carburé" (Clement und Desormes, Gilb. 13. 73; A. ch. 42. 121). 1804 erhielt dann Lampadius nach verschiedenen vergeblichen Versuchen seine Verbindung wieder durch Dest. von „verkiesetem Holz", von Holz mit Schwefelkies, Braunkohle und Schwefelkies, Steinkohle und Schwefelkies, bituminösem Holz und Schwefelkies, Kohlenblende und Schwefelkies und Auffangen der Destillationsprodukte unter H_2O. Da sein CS_2 ohne Rückstand verbrannte und er bei dieser Verbrennung CO_2 nicht wahrnehmen konnte, so verfiel er — trotzdem er jedenfalls das reinere Produkt in Händen hatte — in den Irrthum, einen neuen Schwefelwasserstoff erhalten zu haben; er nannte die Verbindung mit Rücksicht auf ihre Flüchtigkeit „Schwefelalkohol", „um das Feine, Flüchtige dieser Substanz zu bezeichnen". Die Uebereinstimmung der von ihm und von Clement und Desormes beobachteten Eigenschaften liess ihn bereits die Identität der beiden Körper vermuthen (Lampadius, Gehlen's Neues J. d. Chem. 2. 192). Die folgenden Abhandlungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der Wiederholung dieser beiderseitigen Versuche und mit der Frage, ob eine Schwefelwasserstoff- oder eine Schwefelkohlenstoffverbindung vorliege. 1808 hielt Trommsdorff das erste für wahrscheinlicher und schlug den Namen „öliger Schwefelwasserstoff" vor (Trommsdorff, Journ. der Pharm. 17. 29). Ebenso wiederholte Bertholet (jun.) 1808 diese Versuche; sein Produkt hinterliess ebenfalls beim Verbrennen keinen kohligen Rückstand, so dass auch er sich für eine Verbindung von C mit H entschied. Er benannte ihn „Soufre hydrogené" (Bertholet, Gilb. 28. 427; Mém. d. la soc. d'Arcueil, 1. 304). Zu denselben Resultaten gelangten auch Vauquelin

und Robiquet (Gilb. **28.** 453; A. ch. **1807.** 157). In einer ausführlichen Untersuchung wies dann 1812 Cluzel die ständige Anwesenheit von C sowohl in der Flüss. des Lampadius wie in der von Clement und Desormes durch exaktere Versuche nach, indem er u. A. die Verbindung durch glühendes Cu zersetzte und hierbei neben CuS den Rückstand von C erhielt. Trotzdem nahm er ausser S und C noch H in dem Körper an (Cluzel, A. ch. **84.** 72, 113). Mit noch grösserer Vorsicht wiederholten dann Bertholet, Thénard und Vauquelin gemeinschaftlich 1813 die Versuche, CS_2 durch Cu zu zersetzen, und kamen nun zu dem Schluss, „dass der Schwefelalkohol von Lampadius bloss aus S und C zusammengesetzt sei" (Bertholet, Thénard und Vauquelin, Schw. **9.** 301; A. ch. **85.** 252). Gleichzeitig mit Cluzel untersuchten Berzelius und Marcet 1812 in London den Schwefelalkohol sehr ausführlich und fanden, dass er eine Verbindung von 85 Thln. S und 15 Thln. C sei, H hingegen nicht zu seinen Bestandtheilen gehöre (Berzelius und Marcet, Schw. **9.** 284; Gilb. **48.** 135; Phil. Trans. **1813**; Bibl. brit. Okt. **1813.** 116). Das Studium der chemischen Natur des CS_2 eröffnete dann Berzelius 1826 durch seine Abhandlung „Ueber die kohlengeschwefelten Salze" (P. A. **6.** 444).

Vorkommen. In den Gasen einer Kloake (Scanlan und Anderson, J. **1850.** 266); in den unter 80° flüchtigen Destillaten des Rohbenzols (Vincent und Delachanal, J. **1878.** 382; Helbing, A. **172.** 281; J. **1874.** 368); im Senföl (A. W. Hofmann, B. **13.** 1732; Mylius, A. P. **7.** 207).

Bildung. 1. Aus den Elementen bei Rothglut (Clement und Desormes, Gilb. **13.** 73; Brunner, P. A. **17.** 84; Mulder, J. pr. **13.** 444; Berthelot, J. **1868.** 161; C. r. **67.** 1251; Stein, J. pr. **106.** 316; Schrötter, A. **39.** 297; Sidot, C. r. **69.** 1303), und zwar unter Absorption von Wärme (Favre und Silbermann, J. **1852.** 22; A. ch. [3] **34.** 450); bei Rothglut entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothglut (Sidot, Bl. **13.** 323). — 2. Aus Kohle und S-Metallen (Lampadius, Gehlen's allg. Journ. Chem. Phys. **2.** 192; J. pr. **4.** 451); aus kohlenden, organischen Substanzen (Harz, Zucker, Wachs) und S; aus Chlorkohlenstoff und Metallsulfiden. — 3. Aus Chlorkohlenstoff und Phosphorsulfid $3CCl_4 + 2P_2S_5 = 3CS_2 + 4PSCl_3$ (Rathke, A. **152.** 200).

Darstellung. Wird im Grossen dargestellt durch Einwirkung von S-Dampf auf Koks oder Holzkohle bei mittlerer Rothglut, wobei die Ausbeute sehr abhängig ist von der genauen Einhaltung der T., da bei höherer T. alsbald die Dissociation der CS_2-Dämpfe in C und S stattfindet (Sidot, J. **1869.** 243 l. c.). Reinigung nach der Dest. durch Schütteln mit Hg (Sidot l. c.), durch Schütteln mit 0,5%igem feingepulvertem Sublimat, Abgiessen nach 24 Stunden und Dest. unter Zusatz von 2% geruchlosem Fett (Cloëz, J. **1869.** 243). Man dest. zunächst über Palmöl und lässt 24 Stunden mit rauchender HNO_3 stehen, giesst ab, wäscht mit H_2O und dest. bei 50 bis 60° (Friedeburg, B. **8.** 1617; vergl. Marcquart, B. **9.** 127). Man übergiesst mit H_2O und lässt unter heftigem Schütteln

Chamäleonlsg. zutropfen, bis bleibende Violettfärbung eintritt (Albary, Bl. **35.** 491; vergl. dagegen Obach, J. pr. [2] **26.** 282). Man dest. CS_2 zunächst über Stücke von CaO, schüttelt das Destillat mit grobgepulvertem $KMnO_4$ (5 g pro Liter), giesst es auf wenig Hg, schüttelt gut durch, giesst wieder ab und schüttelt endlich mit Quecksilbersulfat (Obach l. c.). Man lässt je 1 l CS_2 4 Stunden lang mit 0,5 ccm Br stehen, entfernt das überschüssige Br durch etwas Kalilauge oder Cu-Spähne und dest. (Chenevier, Fr. **31.** 68). Reinigung mittelst Aetzalkalien, Chlorkalk, Chlorwasser, Metallsalzen etc. (vergl. D. **140.** 133; **159.** 436; **171.** 295).

Physikalische Eigenschaften. Farblose, in reinem Zustande angenehm aromatisch riechende, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüss. Nimmt besonders unter dem Einflusse des Lichts und unter H_2O bald einen höchst unangenehmen Geruch an. SG. 1,330 gegen $H_2O = 1$ (Lampadius l. c.); 1,3 (Clement und Desormes l. c.); 1,2931 (Pierre, J. **1847/48.** 60; A. ch. [3] **15.** 325); 1,290 bei 0° (Frankenheim, J. **1847/48.** 6; P. A. **27.** 178).

t	SG.	t	SG.
0°	1,30534	17°	1,26652
0	1,29182	46 (Sied.)	1,23777
10	1,27894	46 „	1,22638
10	1,27914	46 „	1,21814

(H. L. Buff, J. **1866.** 17; Spl. **4.** 129).

1,2661 (Haagen, P. A. **131.** 117); 1,270 (De la Rive, J. **1870.** 191; A. ph. nat. **38.** 209); 1,2665 bei 16,06°, bezogen auf H_2O von 4° (Winkelmann, J. **1873.** 60; P. A. **150.** 592); 1,2176 beim Sied. (Ramsay, J. **1879.** 43; Soc. **35.** 463); 1,271 zwischen 4 und 7° (H. F. Weber, J. **1879.** 99); 1,29215 bei 0° bezogen auf H_2O von 4° (Thorpe, Soc. **37.** 364; J. **1880.** 19); 1,2233 und 1,2234 beim Sied. 47° (R. Schiff, J. **1881.** 33; G. **11.** 517; B. **1882.** 2761); 1,26583 bei 20°, bezogen auf H_2O von 20° (F. D. Brown, J. **1881.** 37; Soc. **39.** 202), 1,2634 bei 20°, bezogen auf H_2O von 4° (Nasini, B. **15.** 2878; J. **1882.** 173); 1,266 bei 15,2° (mittelst HNO_3 gereinigt) (L. H. Friedbourgh, J. **1883.** 337; Ch. N. **48.** 97).

Schmelzpunkt. Erstarrt noch nicht bei —110° (Faraday, Phil. Mag. **26.** 253); wird fest bei niedrigerer T. (Wachter, J. **1870.** 292; B. **1870.** 80). Dieser starre CS_2 ist eine Verbindung von CS_2 mit H_2O (Ballo, J. **1871.** 260; B. **1871.** 118; ebenso Berthelot, A. ch. [3] **46.** 490; Duclaux, C. r. **64.** 1099). Erstarrt bei etwa —116° und wird bei —110° wieder flüss. (v. Wroblewski und K. Olszewski, J. **1883.** 75; P. A. [2] **20.** 243; M. **4.** 337; J. pr. [2] **28.** 57; C. r. **96.** 1140; Ch. N. **47.** 193).

Siedepunkt. 32° R. bei 26 Z. 6 Lin. (Lampadius l. c.); 47,9° bei 755,8 mm (Pierre, J. **1847/48.** 60; A. ch. [3] **15.** 325); 46,2° bei 769 mm (Andrews, J. **1847/48.** 88; Soc. **1.** 27; P. A. **75.** 501); 46,20°

bei 760 mm (Regnault, J. **1863**. 66; Rél. etc.); 47,7° bei 745,5 mm (Haagen, P. A. **131**. 117); 43° (Ramsay, J. **1879**. 43; Soc. **34**. 463); 45,95 bei 767,2 mm, korr. und red. 46,04 (Thorpe, Soc. **37**. 364; J. **1880**. 19); 47° bei 768,5 mm (Schiff, J. **1881**. 33; G. **11**. 517; B. **1882**. 2761); Sied. 47,5° korr. bei 764 mm (Nasini, B. **15**. 2878; J. **1882**. 173); 47,4° bei 760 mm (CS_2 mit rauchender HNO_3 gereinigt) (Friedbourgh, J. **1883**. 337; Ch. N. **48**. 97); Sied.-Variation für einen Druckunterschied von 50 mm = 7,06° (Crafft, J. **1887**. 231; B. **1887**. 709); Absoluter Sied. bei 74,7 Atm. = 371,8° (Sajotschewsky, J. **1879**. 65; P. A. [2] Beibl. **1879**. 741).

Spannkraft der Dämpfe.

t	mm Hg	t	mm Hg
—20°	43,48	70°	1551,84
—10	81,01	80	2033,77
0	131,98	90	2622,23
+10	203,00	100	3329,54
20	301,78	110	4167,18
30	436,97	120	5145,43
40	616,99	130	6273,03
50	856,71	140	7556,88
60	1163,73		

(Regnault, J. **1860**. 39; C. r. **50**. 1063; P. A. **111**. 402).

Für die Formel $\log F = a + b\alpha^{t+20} + c\beta^{t+20}$ ist $a = 5{,}4011662$; $b = -3{,}4405663$, $c = -0{,}2857386$, $\log \alpha = 1{,}9977628$, $\log \beta = 1{,}9911997$. Für die Formel $\log F = a + b\alpha^{t+20}$ ist $a = 5{,}0330157$, $b = -3{,}3581546$, $\log \alpha$ 1,9970960 (Regnault, J. **1863**. 66; Rél. etc.).

Spannkraft und Dichte des ges. Dampfes. In der folgenden Tabelle bedeutet t = T., p_C den Kondensationsdruck (bei welchem der erste Beschlag beobachtet wird), p_S Sättigungsdruck (Spannkraft des Dampfes über der Flüss.), SV das spez. Vol. des Dampfes, wenn sich der erste Beschlag zeigt, ausgedrückt in g/ccm, d. h. die Vol. der Gewichtseinheit Dampf bei beginnender Kondensation für g/ccm, Δ die Dampfdichte, bezogen auf Luft, berechnet mit dem Kondensationsdruck p_C.

t	pc	ps	$\frac{pc}{ps}$	SV	Δ
45,383°	741,22	745,31	0,9946	340,8	2,714
52,175	920,8	923,39	0,9972	281,0	2,706
53,527	960,3	962,99	0,9972	269,6	2,716
59,942	1165,2	1169,59	0,9973	224,0	2,740
64,238	1325,6	1328,40	0,9977	200,0	2,739
66,956	1427,1	1430,93	0,9971	186,0	2,758
70,085	1558,8	1563,72	0,9969	173,0	2,740
70,095	1561,9	1567,85	0,9962	172,1	2,749
75,552	1805,9	1814,67	0,9953	150,2	2,768
85,031	2312,9	2319,66	0,9972	119,6	2,788

(A. Wüllner und O. Grotrian, J. **1880**. 51; P. A. [2] **11**. 545).

Spannkraft der Dämpfe. Bezeichnet Ml. die latente Molekularwärme, T die absolute T., so ist nach der Trouton'schen Formel $T(dp/dt)_0$ = Konst. für CS_2 = 7904 (P. de Heen, J. 1885. 75; Belg. Acad. Bull. [3] 9. 281).

Molekulare Sied.-Erhöhung durch gelöste Substanzen = 23,7 (vergl. dieses Hdb. I. S. 135).

Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz.

v	p	p.v	v	p	p.v
t = 8,5°.					
55,6	183,39	—	121,0	133,75	16191
69,8	183,00	—	134,5	120,13	16153
85,0	182,80	—	140,8	115,19	16223
91,3	176,75	16134			
t = 14,2°.					
41,7	234,60	—	81,2	202,29	16424
51,2	234,58	—	92,2	178,66	16468
63,1	234,65	—	105,8	155,97	16502
63,3	234,15	—	119,4	138,44	16535
69,2	234,28	—	129,2	127,97	16533
71,9	227,73	16374	133,4	123,74	16503
72,1	227,34	16392	137,55	120,05	16513
72,1	227,20	16381	141,4	116,87	16525
72,3	226,79	16397	143,9	114,89	16534
t = 20,1°.					
14	294,37	—	60,2	276,90	16670
20	294,02	—	77,6	215,07	16689
23,5	294,43	—	86,8	192,70	16719
24,7	294,30	—	92,3	181,28	16728
36,4	293,81	—	102,5	163,88	16801
45,8	294,57	—	122,4	137,45	16827
53,9	293,97	—	129	130,85	16880
54,5	293,90	—	131,9	127,82	16859
55,1	294,02	—	138,3	121,98	16875
56,2	293,86	—	145	116,50	16893
t = 32,0°.					
13,9	461,92	—	81,6	213,49	17420
28,1	461,35	—	100,7	173,32	17459
32,3	461,30	—	110,6	158,13	17488
34,7	461,58	—	125,9	139,78	17599
37,6	455,94	17153	141,6	124,09	17575
42,7	402,56	17198	155,95	112,48	17541
52,2	331,17	17291	163,1	107,58	17547
61,8	280,87	17358			

v	p	p.v	v	p	p.v
$t = 35,9^0$.					
21,1	531,28	—	83,7	211,11	17668
23,2	531,48	—	99,4	178,01	17699
24,6	531,73	—	114,9	154,43	17738
27,1	531,57	—	121,7	140,50	17801
31,4	531,91	—	132,2	134,42	17768
34	509,79	17343	147,3	121	17824
44,8	389,95	17474	159,8	111,22	17777
55,6	315,54	17547	166,1	107,2	17792
66,3	265,34	17592			

Die Beobachtungen lassen sich wiedergeben durch die Gleichung $\frac{PV}{p'v'} = c\sqrt{a+t}$, worin $c = 0,0595$ und a der Ausdehnungskoeffizient der Gase ist (Herwig, P. A. **137**. 19; J. **1869**. 73; J. **1870**. 53; P. A. **141**. 83; J. **1872**. 41; P. A. **147**. 161).

Spez. Gewicht des Dampfes.

t	D.	t	D.
8,5°	2,686	32°	2,680
14,2	2,863	35,9	2,680
20,1	2,682		

Spez. Volumen der Dämpfe.

t	Spez. Vol.	t	Spez. Vol.
8,5°	1,2343	32°	0,5105
14,2	0,9749	35,9	0,4463
20,1	0,7852		

(Herwig, P. A. **137**. 19; J. **1869**. 73).

Dampfdichte. Veränderlichkeit in der Nähe des Sied. (A. Horstmann, J. **1868**. 30; Spl. **6**. 51). Beziehung zwischen Druck, T. und Dichte des ges. Dampfes A. Winkelmann (J. **1880**. 49; P. A. [2] **9**. 208, 358). Beziehung zwischen Dampfdruck und T. Jarolimek (J. **1883**. 79; A. W. [2] **86**. 989; **87**. 522; M. **4**. 193).

Kritische Daten. T. des absoluten Sied. 271,8° (W. Sajotschewsky, J. **1879**. 65; P. A. [2] Beibl. **79**. 741), kritische T. 272,96°, Druck 77,9 Atm. (J. B. Hannay und J. Hogarth, J. **1880**. 40; Proc. R. Soc. 1880. **30**. 178; Ch. N. **41**. 103). Verhalten in der Nähe der kritischen T. J.W. Clark (J. **1880**. 44; Phil. Mag. **10**. 145; P. A. [2] Beibl. **4**. 773). Kritische T = 277,7; kritischer Druck P = 78,1, $\frac{T}{P} = 7,0$ (J. Dewar, J. **1885**. 60; Ch. N. **51**. 27).

Ausdehnung des flüssigen. $V = 1 + 0,0011398t + 0,0000013707t^2 + 0,000000019123t^3$ (von −34,9° bis +59,6°) (Pierre, J. **1847/48**. 60; A. ch. [3] **15**. 325).

t	Vol.	t	Vol.
0°	1	120°	1,17514788
40	1,04946468	160	1,26572164
80	1,10607886		

$V = 1 + 0,0011680559t + 0,0000016489598t^2 - 0,000000000081119062t^3 + 0,00000000000060946589t^4$ (Hirn, J. **1867**. 51; A. ch. [4] **10**. 32, 90).

Ausdehnung durch die Wärme.

T.	Vol. beob.	Vol. ber.	T.	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	2890,6	2890,3	24,23°	2971,7	2917,6
4,08	2903,6	2903,6	27,81	2984,4	2984,2
8,01	2916,6	2916,6	31,87	2998,7	2998,7
11,89	2929,5	2929,5	35,99	3013,9	3013,7
15,82	2942,6	2942,7	39,84	3027,9	3027,9
19,74	2956,5	2956,1	44,81	3046,9	3046,7

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel $v = 2890,300 + 3,25282\,t + 0,00312597\,t^2 + 0,000048714\,t^3$ oder, zugleich mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases, $V = 1 + 0,00115093\,t + 0,00000110989\,t^2 + 0,000000016882\,t^3$ (I).

T.	Vol. beob.	Vol. ber.	T.	Vol. beob.	Vol. ber.
0,00°	3001,6	3001,4	24,23°	3086,1	3086,0
4,08	3015,3	3015,3	27,81	3099,2	3099,1
8,01	3028,7	3028,7	61,87	3114,3	3114,2
11,89	3042,2	3042,1	35,99	3130,2	3129,8
15,82	3055,9	3055,9	39,84	3144,7	3144,6
19,74	3070,1	3069,8	44,81	3164,1	3164,3

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel: $v = 3001,420 + 3,378051\,t + 0,00328574\,t^2 + 0,000054151\,t^3$ oder, zugleich mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases, $V = 1 + 0,00115019\,t + 0,00000112253\,t^2 + 0,000000018069\,t^3$. Durch Kombination von I und II erhält man $v = 1 + 0,00115056\,t + 0,00000111621\,t^2 + 0,0000000174755\,t^3$ (II) und hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

T.	Vol.	Δ	T.	Vol.	Δ
0°	100000		30°	103599	
		578			639
5	100578		35	104238	
		585			654
10	101163		40	104892	
		594			672
15	101757		45	105563	
		603			687
20	102360		50	106250	
		613			—
25	102973		46,04	1,05704	
		626			
30	103599				

(Thorpe, Soc. **37**. 364; J. **1880**. 19).

Ausdehnungsformel vergl. auch de Heen (J. **1882**. 65; Belg. Acad. Bull. [3] 4. 528).

Ausdehnung des flüssigen CS_2 bei verschiedenen Drucken in Atmosphären.

Atm.	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 50°	Atm.	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 50°
1	0,001212	2000	0,000666
500	0,000940	2500	0,000630
1000	0,000828	3000	0,000551
1500	0,000735		

(Amagat, J. **1887**. [1] 150; C. r. **105**. 1121).

Zusammendrückungskoeffizient für den Druck von 1 Atm. bei 14° = 0,0000635 (A. Maury und Descamps, J. **1869**. 41; C. r. **68**. 1564), bei 8° und einem Druck von 607 Atm. = 0,0000980 (Cailletet, J. **1872**. 14; C. r. **75**. 77), bei 15,6°, Druckgrenze in Atm. 8 bis 35, annähernd = 0,0000872, bei 100°, Druck zwischen 8 und 55 Atm., 0,000174 (Amagat, J. **1877**. 70; A. ch. [5] **11**. 520; C. r. **85**. 27).

Spez. Wärme des Dampfes, bei konstantem Druck, bezogen auf gleiches Gewicht, 0,1575, bezogen auf gleiches Vol. 0,4146, $H_2O = 1$ (Regnault, **1853**. 79; C. r. **36**. 676; P. A. **89**. 335; A. **88**. 184); bei der D. 2,6258 spez. Wärme, bezogen auf gleiches Gewicht, 0,1569, bezogen auf gleiches Vol. 0,4122 (Regnault, J. **1863**. 82; Rél. etc.).

t	Spez. Wärme	t	Spez. Wärme
30°	0,23878	100°	0,262172
40	0,242594	110	0,264901
50	0,246143	120	0,268137
60	0,248967	130	0,271404
70	0,252141	140	0,276782
80	0,255309	150	0,282198
90	0,258496	160	0,288195

Hiernach drückt sich die von der Gewichtseinheit für eine T.-Erhöhung von 0° auf t° erforderte Wärmemenge q aus durch die Gleichung $q = 0{,}22957866\,t + 0{,}00016617369\,t^2 - 0{,}000000071726047\,t^3 + 0{,}0000000025683595\,t^4$ (Hirn, J. **1867**. 55; A. ch. [4] **10**. 63, 91).

0,2575	zwischen	4,41	und	5,88°
0,2603	„	4,89	„	6,27
0,2567	„	4,57	„	6,01
0,2596	„	5,27	„	6,59
0,2595	„	16,08	„	17,50
0,2618	„	17,48	„	18,62
0,2607	„	17,42	„	18,55

$K_t = 0{,}2575 + 0{,}000182\,t$ (Winkelmann, J. **1873**. 58; P. A. **150**. 603).

Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Vol. k = 1,1890 für die Druckhöhe max. 70,49 und min. 16,99 und die T. max. 39,8, min. 21,3°. (P. A. Müller, J. **1883.** 137; P. A. [2] **18.** 94).

Latente Dampfwärme für die Gewichtseinheit (1 kg) = 86,7 cal., für 1 l = 254,9 cal. (Andrews, J. **1847/48.** 88; Soc. **1.** 27; P. A. **75.** 501). Totale Wärme des unter 5590,33 mm Druck ges. Dampfes = 111,738 cal. Die totale Wärme nimmt rasch mit T. und Druck zu nach der Formel $x = A + BT + CT^2$; x = totale Wärmemenge des bei der Temperatur T ges. Dampfes, A = 90,0, B = +0,1460, C = −0,0004123 (Regnault, J. **1863.** 74; Rél. etc.).

Relative Verdampfungsgeschwindigkeit in Luft = 1, in CO_2 = 0,81, in H = 3,35, in Leuchtgas = 1,60 (Baumgartner, J. **1877.** 57; A. W. [2] **75.** 313).

Bildungswärme $2COS = 2CS_2 + CO_2 + 40000$ cal. (Berthelot, J. **1878.** 99; C. r. **87.** 571). Verbrennungswärme CS_2 (flüss.) $+ O_6 = CO_2 + 2SO_2 + 246600$ cal. (Berthelot, J. **1880.** 117; C. r. **91.** 707), CS_2 (Gas) $+ O_6 = CO_2 + 2SO_2 + 253300$ cal. (Berthelot, J. **1881.** 1125; A. ch. [5] **23.** 209). Verbrennungswärme $CS_2 : O_6$ für Dampf 265130 cal. bei 18°, Bildungswärme (C, S_2) für Dampf bei konstantem Druck −26010 cal., bei konstantem Vol. −25430 cal.; bei flüss. wird die Verbrennungswärme um 6400 cal. kleiner, die Bildungswärme um 6400 cal. grösser (J. Thomsen, J. **1883.** 159; B. **1883.** 2616; J. **1885.** 183; Thermochem. Unters.).

Entzündungs-T. bei 75 bis 56° R. (Lampadius, J. pr. **4.** 391), nach Frankland (J. **1862.** 691) entzündet sich CS_2-Dampf schon bei 149°, nach O. Brown bei 170°, Gemisch von $CS_2 + O$ bei 228° (S. von Sn) (Böttger, J. **1880.** 138; P. A. [2] Beibl. 1880. **4.** 29).

Reibungskoeffizient des Dampfes J. Puluj (J. **1879.** 74; A. W. **78.** 279; J. **1876.** 44). Reibung des flüss. CS_2 Oberbeck (J. **1880.** 81; P. A. [2] **11.** 634); W. König (J. **1885.** 109; P. A. [2] **25.** 618).

Wärmeleitung 1,002003, bezogen auf 1 ccm und 1 Sek., aus Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeit der in konzentrischen Cylindern eingeschlossenen Flüss. (Winkelmann, J. **1874.** 76; P. A. **155.** 481), 0,001912 (Beetz, P. A. [2] **7.** 435; vergl. auch J. **1879.** 97). Wärmeleitungsvermögen: 0,00250 (H. F. Weber, J. **1879.** 99), 0,00206 (H. F. Weber, J. **1885.** 121; A. B. **1885.** 809), 0,0322 (C. Chree, J. **1887.** 1, 208; Proc. R. Soc. **43.** 30). Zunahme der Wärmeleitungsfähigkeit mit der T. (L. Grätz **1885.** 125; P. A. [2] **25.** 337).

Diathermansie. Durchgelassene Wärmemenge in Prozenten der direkten Strahlung aus Russ von 100° 50, aus einer Leuchtgasflamme 51 (Schultz-Sellack, J. **1869.** 136; B. A. **1869.** 745; P. A. **139.** 182).

Brechungsvermögen des flüssigen CS_2: Brechungsindex. $\mu_\alpha = 1{,}61736$, $\mu_\beta = 1{,}65234$, $\mu_\gamma = 1{,}67482$, $A = 1{,}57199$, $B = 1{,}93589$. $\frac{\mu_\alpha - 1}{d} = 0{,}04876$, $\frac{A - 1}{d} = 0{,}4517$. Molekulares Brechungsvermögen

$P \frac{\mu_\alpha - 1}{d} = 37{,}06$, $P \frac{A - 1}{d} = 34{,}33$ (Haagen, P. A. **131.** 117;

J. **1867.** 100). Fraunhofer'sche Linie: B = 1,6175, C = 1,6212, D = 1,6301, E = 1,6435, F + 1,6555, G = 1,6797, H = 1,7040 bei 15,4° (Croullebois, J. **1871.** 153; A. ch. [4] **22.** 139). **Molekularrefraktion** $\mu_\alpha = 1{,}61847$, $\mu_D = 1{,}62037$, $\mu_\beta = 1{,}65268$, $\mu_\gamma = 1{,}67515$, $P\,\frac{A-1}{D} = 35{,}27$, $P\,\frac{A^2-1}{(A^2+2)d} = 20{,}20$ bei 20° (Nasini, B. **15.** 2878; J. **1882.** 173), 34,47 (Kanonnikow, J. pr. [2] **31.** 361).

Aenderung der Brechungsindices mit der Temperatur zwischen 19 und 20°.

Linien	n_{19}	dn/dt	Linien	n_{19}	dn/dt
A	1,609462	—0,0007963	495,7	1,649957	—0,0008598
a	1,612781	—0,0007991	F	1,653196	—0,0008651
B	1,615645	—0,0008032	466,7	1,660418	—0,0008807
Li	1,617365	—0,0008063	438,4	1,673431	—0,0009130
C	1,618936	—0,0008076	8	1,675758	—0,0009194
α	1,622554	—0,0008141	g	1,682401	—0,0009357
D_2	1,628388	—0,0008239	h	1,690702	—0,0009570
Tl	1,639293	—0,0008433	405,5	1,694868	—0,0009694
E	1,641164	—0,0008453	H_1	1,701028	—0,0009870
b_1	1,643410	—0,0008476			

(H. Dufet, J. 1886. **1.** 291; P. A. [2] Beibl. **10.** 282).

Aenderung des Brechungsvermögens durch hydrostatischen Druck G. Quincke (J. **1883.** 234; A. B. **1883.** 409; P. A. [2] **90.** 401).

Brechungsvermögen des Dampfes. Brechungsindices und Dispersion des dampfförmigen: n (mittlerer Index für weisses Licht) 1,001554, n_c (für Fraunhofer'sche Linie c) 1,001502, n_e 1,001598, n_g 1,001626, Dispersionsvermögen $A = \frac{n_g - n_c}{n_e - 1} = 0{,}0777$ (Croullebois, J. **1870.** 170; A. ch. [4] **20.** 136).

Absorptionsspectrum G. D. Liveing und J. Dewar (J. **1883.** 246; Ch. N. **47.** 121; Proc. R. Soc. **35.** 71).

Spezifisches magnetisches Rotationsvermögen 3,16 (De la Rive, J. **1870.** 191; Arch. phil. nat. **38.** 209). Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene bei 100° Kundt und W. C. Röntgen (J. **1879.** 144; P. A. [2] **6.** 332; **8.** 278). Drehung der Polarisationsebene bei verschiedenen Tn. Bichat (J. **1879.** 144; C. r. **88.** 712). Konstante der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene 0,042002 (Lord Rayleigh, J. **1884.** 1, 306; Soc. **37.** 146; vergl. auch Gordon, J. **1884.** 1, 306 und Becquerel, J. **1880.** 177). Elektromagnetisches Rotationsvermögen $\rho = 4{,}409$ bei 21,06°, $\rho_0 = 4{,}535$ bei 0° (Quincke, J. **1885.** 1, 34; P. A. [2] **24.** 606), $\rho = 0{,}04502$ bei 18° für die D-Linie entsprechend der Potentialdifferenz 1 im CGS-System ($\rho = 1/100$ von Quincke's Einheit) (Lord Rayleigh, J. **1885.** 343; Proc. R. Soc. **38.** 76), $\alpha = 0{,}0419913 \pm 0{,}0000078$ für einen unendlich langen Strahl von Na-Licht, bezogen auf die Einheit des elektromagnetischen Feldes bei

18° (ρ ist hier in 1/100 gegeben) (A. Köpsel, J. **1885**. 343; P. A. [2] **26**. 456). In absolutem Mass bei 0° für Na-Licht 0,04341 (H. Becquerel, J. **1885**. 344; C. r. **100**. 1374; A. ch. [6] **6**. 145).

Doppelbrechung. Durch elektrische Influenz wird CS_2 doppelbrechend (Kerr, J. **1879**. 142; J. **1880**. 168; Röntgen, J. **1880**. 168; Brongersma, J. **1882**. 191; P. A. [2] **16**. 222; J. **1883**. 240; P. A. [2] Beibl. **7**. 708).

Elektrische Leitfähigkeit L = 55, H_2O = 1000 (Saïdi-Effendi, J. **1869**. 157; C. r. **68**. 1565). CS_2 leitet die Elektricität schlecht (Bleekrode, J. **1878**. 148; P. A. [2] **3**. 161), lässt selbst bei Anwendung einer sehr starken Batterie und eines sehr empfindlichen Galvanometers keinen Durchgang des Stromes bemerken (Bartoli und Papasogli, J. **1883**. 222; G. **13**. 35). Durchgang der Elektricität J. J. Thomson und H. F. Newal (J. 1887. **1**. 301; Proc. R. Soc. **42**. 410). Spezifisches Induktionsvermögen 1,8096 (J. E. H. Gordon, J. **1878**. 147; Proc. R. Soc. **27**. 270; **28**. 155). Dielektricitätskonstante J. Klemencic (J. 1885. **1**. 226; A. W. [2] **91**. 712). K 2,67 (J. Hopkinson, J. 1887. **1**. 269; Proc. R. Soc. **43**. 156). Diamagnetische Konstante J. Schuhmeister (J. **1881**. 108; A. W. **83**. 45). Magnetisirungskoeffizient H. W. Eaton (J. **1882**. 167; P. A. [2] **15**. 225). Elektrischer Lichtbogen im CS_2-Dampf Jamin und G. Maneuvrier (J. **1882**. 139; C. r. **95**. 6). Steighöhe a^2 in einem Rohr von 1 mm Radius und Oberflächenspannung $H/2$ $a^2 = 5{,}273$ für CS_2 vom SG. 1,2687 (Quincke, J. **1870**. 34), $a^2 = 5{,}071$. $H/2 = 3{,}240$ für CS_2 vom SG. 1,278 (W. F. Maggie, J. **1885**. 84; A. W. [2] **25**. 421); Steighöhe in einer Röhre von 0,155 mm innerem Durchmesser bei 15° 82,45 mm (Cohen, J. **1886**. 104; Ch. N. **54**. 306).

Physikalisches Verhalten einiger CS_2-Gemische (mit Benzol, CCl_4 etc.). CS_2 ist in jedem Verhältnisse mischbar mit absolutem Alk., Benzol und Ae. Spez. Wärme von Alk.- und Chloroform-, Benzin-, CS_2-Gemischen J. H. Schüller (J. **1870**. 89; P. A. Ergb. **5**. 116, 192), der Lsgn. von S, P, J, Br in CS_2 Marignac (J. **1870**. 105; N. A. ph. nat. **39**. 217). Mischungswärme von CS_2 mit Alk. und Benzin Winkelmann (J. **1873**. 58; P. A. **150**. 603). Wärmeentbindung und Molekulverbindungen beim Mischen mit Ae., Chloroform, Alk. etc. F. Gutrie (J. 1884. **1**. 123; Ch. N. **50**. 233).

Veränderung des Volumens von Mischungen von CS_2 und Benzol bei 19,80°.

% CS_2	Vol.-Vergrösserung	% CS_2	Vol.-Vergrösserung
0	+0,0000	60	+0,0082
10	+0,0022	70	+0,0072
20	+0,0041	80	+0,0057
30	+0,0058	90	+0,0034
40	+0,0072	100	+0,0000
50	+0,0082		

(F. D. Brown, J. **1881**. 37; Soc. **39**. 202).

Dichte von Benzol-CS_2-Mischungen bei 19,80°.

Gew.-% CS_2	D.	Gew.-% CS_2	D.
0,000	0,88304	65,387	1,09132
12,634	0,91307	72,463	1,12241
24,926	0,94744	79,805	1,15700
39,419	0,99354	82,799	1,17184
40,961	0,99868	94,673	1,23459
50,388	1,03126	100,000	1,26642
61,020	1,07250		

(F. D. Brown, J. **1879**. 62; Soc. **35**. 547).

Veränderung des Volumens beim Mischen von CS_2 mit CCl_4 bei 19,80°.

Mol.-% CCl_4	Vol. der Mischung (Summe d. Vol. = 1)	Berechnete D.	Wahre D.
0	1,00000	1,26575	1,26575
5	1,00109	1,29159	1,29019
10	1,00197	1,31593	1,31334
15	1,00268	1,33892	1,33534
20	1,00320	1,36068	1,35634
25	1,00362	1,38129	1,37630
30	1,00395	1,40084	1,39533
35	1,00416	1,41941	1,41353
40	1,00429	1,43708	1,43094
45	1,00423	1,45391	1,44779
50	1,00410	1,46996	1,46396
55	1,00391	1,48527	1,47949
60	1,00367	1,49991	1,49443
65	1,00338	1,51391	1,50881
70	1,00302	1,52732	1,52272
75	1,00260	1,54016	1,53617
80	1,00212	1,55248	1,54920
85	1,00164	1,56431	1,56175
90	1,00111	1,57568	1,57393
95	1,00056	1,58661	1,58572
100	1,00000	1,59712	1,59712

(F. D. Brown, J. **1881**. 379; Soc. **39**. 304).

Siedepunkte der Mischungen von CS_2 und CCl_4 bei 769 mm Druck.

% CCl_4	Sied.	% CCl_4	Sied.	% CCl_4	Sied.
0	46,6	35	52,0	70	62,5
5	47,0	40	53,2	75	64,4
10	47,6	45	54,4	80	66,5
15	48,2	50	55,8	85	68,8
20	49,0	55	57,3	90	71,3
25	49,9	60	59,0	95	73,8
30	50,9	65	60,7	100	76,5

(F. D. Brown, J. **1881**. 379; Soc. **39**. 304).

Destillation von Benzol-CS_2-Mischungen.

I CS_2 in Mischung %	II Sied.	III SC_2 im Dampf %	IV Molekular-verhältniss in der Mischung	V Dampf-spannungs-verhältniss beim Sied.	VI Produkt aus IV u. V	VII CS_2 III ent-sprechend %
0	80,2	0,0	0,000	2,7008	0,0000	0,00
5	76,2	18,0	0,053	2,7519	0,1459	12,73
10	72,5	30,6	0,011	2,8013	0,3109	23,72
15	69,4	40,7	0,176	2,8439	0,5005	33,36
20	66,6	48,7	0,250	2,8845	0,7211	41,90
25	64,2	55,4	0,333	—	—	—
30	62,2	61,2	0,429	2,9511	1,2660	55,87
35	60,4	66,3	0,538	—	—	—
40	58,8	70,7	0,667	3,0053	2,0045	66,72
45	57,3	74,4	0,188	—	—	—
50	55,7	77,7	1,000	3,0568	3,0568	75,35
55	54,3	80,2	1,222	—	—	—
60	53,0	82,9	1,500	3,1043	4,6565	82,32
65	51,9	85,3	1,857	—	—	—
70	50,9	87,7	2,333	3,1421	7,3305	88,00
75	50,0	89,9	3,000	—	—	—
80	49,2	91,8	4,000	3,1741	12,6964	92,70
85	48,4	93,8	5,667	—	—	—
90	47,8	95,9	9,000	3,2014	28,126	96,65
95	47,2	97,9	19,000	—	—	—
100	46,6	100,0	∞	3,2248	∞	100,00

(F. D. Brown, J. **1879**. 64; Soc. **35**. 547).

Löslichkeit in H_2O. H_2O löst etwa $^1/_{1000}$ seines Gewichtes an CS_2 (Sestini, J. **1871**. 262; G. **71**. 473). 100 Thle. H_2O lösen bei

12 bis 13°	0,203 Thle. CS_2	25 bis 27°	0,168 Thle. CS_2
15 „ 16°	0,191 „ „	30 „ 33°	1,145 „ „

(W. F. Page, J. **1880**. 279; Ch. N. **41**. 195).

1 l wässeriger Lsg. enthält bei

3,4°	2,0 g C_2S_2	30,1°	1,53 g C_2S_2
15,8	1,81 „	41,0	1,05 „

(G. Chancel und F. Parmentier, J. **1884**. 371; C. r. **99**. 892).

In 1 l der Lsg. befinden sich:

T.	g CS_2	T.	g CS_2
0°	2,04	30°	1,55
5	1,99	35	1,37
10	1,94	40	1,11
15	1,87	45	0,70
20	1,79	49	0,14
25	1,69		

(G. Chancel und F. Parmentier, J. **1885**. 90; C. r. **100**. 773).

Löslichkeit in Alkohol. Nur mit absolutem Alk. ist CS_2 in allen Verhältnissen mischbar. 10 ccm Weingeist lösen CS_2:

Gew.-% Alk.	CS_2 in ccm	Gew.-% Alk.	CS_2 in ccm
98,5	18,20	76,02	2,00
98,15	13,20	—	—
96,95	10,00	—	—
93,54	7,00	—	—
91,37	5,00	48,40	0,20
84,12	3,00	47,90	0,00

(C. Tuschschmidt und O. Follenius, J. **1871**. 263; B. **1871**. 583).

Absorption. Absorption in Kohlen vergl. unter „Kohle, Absorptionsvermögen" (S. 307 f.). CS_2 wird von Stangenschwefel und Kautschuk theilweise absorbirt. J absorbirt ihn anfangs vollständig, KJ_3 ebenfalls (A. Eilsart, J. **1885**. 457; Ch. N. **52**. 184).

Chemisches Verhalten. Dissociation bei höherer T., auch unter dem Einflusse der Elektricität in S und Kohle (H. Buff und A. W. Hofmann, J. **1860**. 29; A. **113**. 129; Berthelot, J. **1868**. 161; C. r. **67**. 1251; Bl. [2] **11**. 450; Sidot, J. **1869**. 243; Stein, J. pr. **106**. 316; Lapschin und Tichanowitsch, J. **1861**. 51). Zersetzung am Sonnenlicht, wobei niedere Schwefelkohlenstoffe gebildet werden (Löw, J. **1868**. 162; Z. **11**. 622; Sidot, J. **1872**. 131; C. r. **74**. 180; J. **1875**. 184; C. r. **81**. 32; Kern, J. **1876**. 216; vergl. Kohlenstoffmonosulfid). Verbindet sich mit O in der Wärme. Weit entzündlicher als Ae. (Berthelot, J. **1857**. 120; A. ch. [3] **49**. 486). Vorsicht beim Arbeiten mit CS_2! Entzündungs-T. siehe physikalische Eigenschaften. Ein Gemisch von CS_2 mit NO brennt mit blendend weissem Lichte, welches viele chemisch wirksame Strahlen hat (Schwefelkohlenstofflampe) (E. Sell, B. **1872**. 733; Polyt. C. **1874**. 560; Delachanel und Mermel, J. **1874**. 167; C. r. **79**. 1078; D. **214**. 483; Heumann). Langsame Oxydation durch Luft, welche H_2O und NH_3 enthält (Millon, J. **1860**. 82; C. r. **51**. 249). Oxydation durch Elektrolyse in dest. H_2O (Becquerel, J. **1863**. 116; C. r. **56**. 237). Beim Erhitzen mit H_2O im geschlossenen Rohr auf 150° bildet sich CO_2 und H_2S (Schlagdenhauffen, J. **1856**. 293; Cagniard de la Tour, A. ch. **23**. 266). Mit Zn + HCl wird Thioformaldehyd (CH_2S) gebildet (Girard, J. **1856**. 294; C. r. **43**. 396; C. r. **70**. 625), ebenso bei der Elektrolyse von CS_2 in H_2O (Becquerel l. c.). Mit H über Platinschwamm geleitet, bildet sich H_2S unter Abscheidung von C (Cossa, B. **1**. 117).

Verhalten gegen Cl. Leitet man CS_2 mit Cl durch ein glühendes Rohr, so bildet sich Chlorschwefel und CCl_4 (Kolbe, A. **45**. 41). Unter Mitwirkung von $SbCl_3$ bildet sich aus CS_2 und Cl ebenfalls Chlorschwefel und CCl_4 (A. W. Hofmann, J. **1860**. 391; A. **115**. 264). Feuchtes Cl wirkt in der Kälte schneller als trockenes und bildet Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3 . SO_2Cl$ neben $CSCl_2$ und CCl_4S (Hofmann l. c.). $SbCl_5$ wirkt lebhaft ein und erzeugt CCl_4, S und $SbCl_3$ (Darstellung von CCl_4 vergl. daselbst) (A. W. Hofmann l. c.). Lässt man Cl auf eine siedende Lsg. von J in CS_2 einwirken, so bildet sich rasch

CCl_4, Chlorschwefel und vielleicht Chlorschwefelkohlenstoff (H. Müller, J. 1862. 414; Soc. 15. 41; Z. 1862. 99; Rathke, A. 167. 198). JCl_3 wirkt lebhaft ein und bildet CCl_4, Chlorschwefel und rothe Kryst. $SCl_4J.Cl_3$ (Weber, J. 1866. 138; J. B. Hanney, J. 1878. 217). PCl_5 ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen CCl_4 und $PSCl_3$ (Rathke, Z. 1870. 57; A. W. Hofmann l. c.; Carius, A. 113. 193; Aronheim, B. 1876. 1788; Husemann, J. 1861. 122; A. 117. 229; Bertrand und E. Finot, Ch. C. 1880. 661).

Verhalten gegen Br. Bei mehrtägigem Stehen von CS_2 mit trockenem Br entsteht ein Oel CS_2Br_4, das bei der Einwirkung von Feuchtigkeit Kryst. von $C_2Br_6S_3$ abscheidet: $CS_2Br_4 = C_2Br_6S_3 + Br_2S$. Setzt man dem Gemenge von CS_2 und Br_2 H_2O oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Oel CS_2Br_4, aber daneben werden CO_2, H_2SO_4 und, wie es scheint, eine Sulfonsäure CBr_3SO_3H gebildet (Hell; Urech, B. 15. 990). Br wirkt auf CS_2 nicht ein (Kolbe l. c.); bei Gegenwart von Bromjod oder von $SbBr_3$ im geschlossenen Rohr bei 150° wird CBr_4 erhalten (Darstellung von CBr_4 vergl. daselbst) (Bolas und Groves, A. 156. 60; B. 3. 308).

Einwirkung auf Metalle. Erh. K entzündet sich im CS_2-Dampf (Berzelius, Gilb. 48. 177; P. A. 6. 444); Na reagirt im zugeschmolzenen Rohr bei 150° ebenfalls auf CS_2 (Löw, J. 1865. 140; 1866. 119), Natriumamalgam unter Erwärmung (Hermann, J. 1860. 397; J. pr. 79. 448; Guignet, J. 1861. 122; Bl. 1861. 111; Löw l. c.; C. Reichl, Ch. C. 1880. 420). Bei diesen Reaktionen entstehen Körper wie $C_2S_3Na_2$; $C_8S_3Na_2$; C_4SNa; $C_{10}S_5Na_2$ u. dergl. Diese Körper geben beim Eingiessen in verd. HCl lebhaft farbige, rothe, gelbe, flockige, zuweilen in Alk. und Schwefelkalium lösl. Niederschläge, welche wahrscheinlich die entsprechenden H-Verbindungen darstellen, mit H_2O aber farbige Flüss., Sulfosalze — wahrscheinlich — enthaltend. Metallisches Fe wirkt wohl ähnlich. Bei 250 bis 270° wird CS_2 durch mit H reduzirtes Fe unter Bildung von FeS und einer schwarzbraunen, flockigen Masse zersetzt, die wohl ebenfalls eine den Na-Verbindungen analoge Substanz ist (S. Kern, J. 1876. 216; Ch. N. 33. 253; Löw l. c.; Merz und Weith, Z. 11. 513; 12. 241; Löw l. c.). Beim Eintragen von Na in CS_2 scheidet sich ein schwarzer Körper ab, der sich leicht in Alk. mit rother Farbe löst. An der Luft zerfällt er in eine rothe Masse. Cl und HCl bewirken in der wässerigen Lsg. eine Fällung unter Entweichen einer übelriechenden H-Verbindung. Beim Einleiten von Cl und Ansäuern mit HCl erhält man C_5S_2 (Pentakohlensulfid) (Raab, Z. 1870. 6. 666). Leitet man CS_2 über glühendes Fe oder Cu, so dass CS_2 stark im Ueberschuss sich befindet, so soll sich eine sehr flüchtige Flüss. bilden (Cluzel, A. ch. 84. 72; Thénard und Vauquelin, A. ch. 83. 252). Ueber die Einwirkung von Cu und Sn Merz und Weith (l. c.); Wöhler (P. A. 17. 482); Lionett (J. 1866. 111; C. r. 63. 21). Beim Ueberleiten von mit CS_2 gemengtem N über auf 400 bis 450° erh. Platinschwamm bildet sich Pt_2CS_2 (Schützenberger, Bl. [3] 5. 672). Unterchlorigsäureanhydrid zersetzt sich mit CS_2 nach: $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$ (Schützenberger, B. 2. 219); Jodsäure, Bromsäure, Jodsäure-, Bromsäure- und Chlorsäurealkalisalze oxydiren CS_2 unter Bildung der Halogen-

säuren resp. Halogenmetalle (Schlagdenhauffen, J. **1858**. 87). HNO_3 greift bei gewöhnlicher T. nicht an (vergl. Reinigung von CS_2), wirkt aber oxydirend beim Durchleiten des gemischten Dampfes durch ein glühendes Rohr (Schlagdenhauffen l. c.), oder wenn man auf ein im Glasrohr eingeschlossenes Gemisch von HNO_3 und CS_2 Sonnenstrahlen wirken lässt (Tiffereau, J. **1854**. 308; J. pr. **63**. 30; C. r. **39**. 692). Nitrate wirken ebenso, wobei unter Entwickelung von CO_2 und nitrosen Dämpfen Rhodanmetall gebildet wird (Schlagdenhauffen l. c.). $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und H_2SO_4, ebenso Chromsäure, Chromate, Molybdänsäure, Wolframsäure und deren Salze etc. (Cloëz und Guignet, J. **1858**. 590; C. r. **46**. 1110; Schlagdenhauffen l. c.). Dieselben Verbindungen verhalten sich ähnlich in der Glühhitze, wobei S-metalle entstehen (W. Müller, J. **1866**. 120; P. A. **127**. 404). Von H_2SO_4 wird CS_2 in S und C gespalten, mit SO_3 entstehen COS, SO_2 und S (Broult und Poggiale, J. Ph. **21**. 137; Armstrong, B. **2**. 712; Geuther, A. **109**. 71). Mit CO_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet sich COS (C. Winkler in Fehling's Handw. **3**. 1097). Trockenes NH_3 zersetzt CS_2 unter Bildung eines sublimirbaren Pulvers, vielleicht ein Gemenge von Sulfokarbamid und Ammoniumsulfokarbonat, beim Auflösen in H_2O erhält man Rhodanammonium, Ammoniumsulfokarbonat und wahrscheinlich auch Schwefelammonium (Laurent, J. **1847/48**. 586; Zouteveen, Ch. C. **1870**. 821). Mit NH_3 durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet sich H_2S und HSCN (Schlagdenhauffen l. c.). Analog reagiren Aminbasen oder Amide (Schlagdenhauffen l. c.). Natriumamid bildet unter diesen Umständen Rhodannatrium (Beilstein und Geuther, A. **108**. 92). H_2S mit CS_2 über glühendes Cu- oder Fe-Pulver geleitet, bildet CH_4, C_2H_4, Naphtalin etc. Aehnlich wirken Mischungen von CS_2 und H_2O oder PH_3, AsH_3, HJ etc. (Brodie, P. A. **121**. 372; Berthelot, J. **1858**. 217; Drechsel, J. pr. [2] **10**. 180). HJ allein ist ohne Wirkung. Erh. man 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_4J auf 150°, so entsteht Trimethylphosphinjodid (Drechsel l. c.). Wässerige Alkalien bilden allmählich ein Gemenge von Karbonat und Thiokarbonat nach: $6KOH + 3CS_2 = K_2CO_3 + K_2CS_3 + 3H_2O$ (Berzelius, Gilb. **48**. 177; P. A. **6**. 444). Mit alkoholischem KOH entsteht xanthogensaures Salz nach: $CS_2 + KOH + C_2H_5OH = C_2H_5O[CS]SK + H_2O$ (Zeise, Schw. **36**. 1; **41**. 98, 170; **43**. 160; A. Vogel, J. **1853**. 643; A. **86**. 369; Schlagdenhauffen l. c.). Wässeriges und alkoholisches NH_3 bilden nach: $CS_2 + 2NH_3 = NH_2CS_2NH_4 = NH_4.SCN + H_2S$ Rhodanammonium und Schwefelammonium aus dem intermediären dithiokarbaminsauren Ammonium (A. W. Hofmann, J. **1858**. 334).

Trockene Oxyde oder deren Salze bilden in der Glühhitze Metallsulfide und CO. BaO, SrO, CaO bilden Karbonate (Berzelius, Gilb. **48**. 117; P. A. **6**. 444; Schöne, J. **1861**. 122; P. A. **112**. 193; H. St. Claire Deville, J. **1852**. 715; C. r. **35**. 261), MgO und Al_2O_3 (Frémy, J. **1852**. 341; C. r. **35**. 27), Permanganate, Chromate, Wolframate, Vanadate, Arseniate (W. Müller, J. **1866**. 120; P. A. **12**. 404), Sulfate, schwere Metalloxyde und deren Salze (Berzelius und Marcet, Gilb. **48**. 135; Schlagdenhauffen l. c.). Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 250° geben mehrere Oxyde und Metallsalze bei Anwesenheit von H_2O Sulfide (Schlagdenhauffen l. c.). Zink-

äthyl und Zinkmethyl bilden eine Amylenverbindung (Grabowsky, J. 1866. 503; Löwig, J. 1860. 397).

CS_2 verbindet sich mit H_2O zu $2CS_2 + H_2O$ (Berthelot, J. 1856. 293; Duclaux, J. 1867. 158; Warther, B. 3. 80), mit S-Metallen zu Kohlensulfidsalzen, thiokohlensauren Salzen, mit SO_3 siehe oben, mit organischen Verbindungen, wie Trimethylamin, Aethylendiamin, Trimethylphosphin, Triäthylphosphin, vergl. die Handb. d. organ. Chemie.

CS_2 als Lösungsmittel für P: A. Vogel (N. Rep. Pharm. 17. 449); Böttger (J. pr. 12. 360); für S: Cossa (B. 1. 138), Payen (J. 1852. 334); für flüss. SO_2: Sestini (Bl. [2] 10. 226). Löst ferner Br, J, Si, P, S, Se, As, Sb, Bromide, Jodide, Chloride, $SnCl_4$, $TiCl_4$, Fette, Harze, Oele, Kampher, Kautschuk etc.

CS_2 wirkt eingeathmet giftig und ist ein kräftiges Konservirungs- und Desinfektionsmittel. Luft, welche ein Zwanzigstel ihres Vol. an CS_2 enthält, wirkt auf Vögel, Säugethiere und Reptilien tödtlich. Säugethiere (Ratten und Kaninchen) unterliegen in 4 bis 10 Min., Vögel noch schneller, Reptilien dagegen erst nach viel längerer Zeit (Cloëz, J. 1866. 120; C. r. 63. 185; J. pr. 100. 314). Einfluss auf den thierischen Organismus L. Poincaré (J. 1878. 1009; C. r. 87. 863).

Erkennung. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine Lsg. von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Kryst. von $P(C_2H_5)_3.CS_2$ (Hofmann, B. 13. 1735). Man lässt das Gas oder die zu untersuchende dest. Flüss. 24 Stunden mit alkoholischem NH_3 stehen und verdunstet das NH_3. Im Rückstand bleibt $NH_4.SCN$. Leitet man das Gas in eine Lsg. von KOH in absolutem Alk., so entsteht bei Gegenwart von CS_2 ein Niederschlag von Kaliumxantogenat.

Verwendung. CS_2 dient zur Trennung der beiden Modifikationen des S und des P. Aus Lsgn. in CS_2 kann S umkryst. werden. Ein Gemenge von NO mit CS_2-Dämpfen dient als Lichtquelle zu photographischen Zwecken. CS_2 dient technisch zum Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk, zum Ausziehen des Fettes aus Knochen, die zur Darstellung der Knochenkohle bestimmt sind, zum Ausziehen der Oele aus ölhaltigen Samen (Palmkerne, Oliven, Raps, Rüben, Leinsamen, Mohnsamen), zum Ausziehen von S aus S-haltiger Erde, des Asphalts aus bituminösen Gesteinen und zur Gewinnung von Oel und Fett aus Stoffen, in denen es früher verloren war (so z. B. aus dem sogen. Glyzerintheer, glycérine goudronneuse, der Pariser Stearinfabriken, wo er als Nebenprodukt der H_2SO_4-Verseifung in namhafter Menge auftritt); aus den braunen Rückständen der Wagenschmiere (den sogen. Cambonies); aus dem Sägemehl, welches zum Filtriren der mit H_2SO_4 raffinirten Oele gedient hat; aus den Rückständen vom Ausschmelzen des Unschlitts, den sogen. Griefen und dergl.; zum Entfetten der Wolle und der Putzlappen; das aus der Wolle und den Putzlappen ausgezogene Fett lässt sich zur Seifenbereitung benutzen; zur Fabrikation von Blutlaugensalz nach dem Verfahren von Tcherniak und Güntzburg, und von NH_4SCN; zur Reinigung des Rohparaffins nach Alcan's Methode; zur Bereitung des Phönizischen Feuers, einer Lsg. von P in CS_2, womit Brandgeschosse für gezogene Geschütze gefüllt werden; bei der galvanischen Versilberung setzt man dem Ag-Bade eine geringe Menge CS_2 zu, um glänzen-

den Ueberzug zu erhalten; zum Tödten von Ungeziefer (Ratten etc., Kornwurm, Motten, und mit allerdings mehr oder weniger zweifelhaftem Erfolg gegen die Reblaus [Phylloxera] und die Traubenkrankheit). Die desinfizirende Wirkung von CS_2 findet in Folge des unangenehmen Geruches nur beschränkte Anwendung (Wagner, Chem. Technol. 13. Aufl., S. 33 f.).

Kohlenstoffmonosulfid.

CS.

Der von Baudrimont (J. **1857**. 120; J. pr. **71**. 365; C. r. **44**. 1000) und Persoz (J. **1857**. 83) für CS gehaltene gasförmige Körper existirt nicht (Berthelot, J. **1859**. 83; Inst. **1859**. 353; Playfair, J. **1860**. 82; Husemann, J. **1861**. 122; A. **117**. 229; Buff und A. W. Hofmann, J. **1861**. 29; A. **113**. 129; A. W. Hofmann, B. **1870**. 197; Rathke, A. **167**. 195; Sidot, C. r. **69**. 1303). CS bildet sich jedoch wahrscheinlich bei Zersetzung von CS_2 im Sonnenlichte oder bei allmählicher, sehr vorsichtiger Reduktion durch ein Eisendrahtbündel bei gewöhnlicher T. (Löw, J. **1868**. 162; Z. **11**. 622; Sidot, J. **1872**. 131; C. r. **74**. 180; J. **1875**. 184; C. r. **81**. 32; Kern, J. **1876**. 216). Rothes Pulver, geruchlos, unlösl. in H_2O, Alk., Benzol, Terpentinöl, lösl. in siedender Kalilauge; SG. 1,6.

Oxalsäurepersulfid (Kohlensesquisulfid) C_2S_3 (Löwig, J. **1860**. 397; Löw, J. **1866**. 119; Z. **9**. 173; J. **1867**. 157; Z. **10**. 20).

Pentakohlensulfid C_5S_2 (Raab, Ch. C. **1870**. 579; Z. **1870**. 666).

C_4S (Löw, J. **1867**. 157; Z. **10**. 20; vergl. auch Clement und Desormes, Gilb. **13**. 73; Berzelius, Gilb. **48**. 177; P. A. **6**. 444).

Sulfokohlensäure.

Thiokohlensäure.

In analoger Weise, wie sich aus anderen S-Verbindungen (As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 etc.) durch H_2S Sulfosäuren ableiten, müsste sich aus $CS_2 + H_2S$ die Sulfokohlensäure H_2CS_3 bilden. Theoretisch sind zwei Sulfokohlensäuren denkbar:

$$\underbrace{CS.(SH)_2}_{\text{Metasulfokohlensäure.}} \qquad \underbrace{C(SH)_4}_{\text{Orthosulfokohlensäure.}}$$

Von diesen beiden Säuren ist nur die erstere in freiem Zustande bekannt. Von beiden Säuren sind jedoch Salze bekannt.

Geschichtliches. Nachdem durch Berzelius und Marcet, sowie durch Vauquelin, Thénard und Bertholet (vergl. CS_2, Geschichtl.) 1812 und 1813 die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs richtig erkannt war, unternahm Berzelius sogleich das Studium des chemischen Verhaltens dieses Körpers. „Schon bei der ersten Entdeckung des CS_2 ahnte man, dass dieser Körper in den Eigenschaften,

sich mit Basen vereinigen zu können, dem H_2S ähnlich sein würde" (Berzelius, P. A. 6. 444). Bereits in Gemeinschaft mit Marcet hatte Berzelius Versuche darüber angestellt, CS_2 mit Salzbasen (KOH und NH_4OH) zu verbinden, 1826 nahm er das Studium der S-haltigen Salze wieder auf und entdeckte die sulfokohlensauren Salze. (Ueber die Schwefelsalze. 2. Theil: Ueber kohlengeschwefelte Salze, P. A. 6. 425). Die freie Sulfokohlensäure wurde bereits von Zeise 1824 (Mag. Pharm. 8. 253; Schw. **41.** 98 und 170) beim Uebergiessen des getrockneten Einwirkungsproduktes von CS_2 auf alkoholisches NH_3 mit Säuren enthalten.

Bildung und Eigenschaften. Beim Zusammenbringen von CS_2 mit alkoholischem NH_3 bildet sich ein gelblicher Körper, welcher beim Ansäuern ein rothes Oel [wahrscheinlich $CS.(SH)_2$] liefert (Zeise l. c.). Der Körper, welcher sich beim Zusammenbringen von alkoholischem NH_3 mit CS_2 bildet, ist nach Zeise (l. c.) Rhodanammonium und Schwefelammonium, nach Berzelius „kohlengeschwefeltes Ammon", also $NH_4S.CS.SNH_4$. Es bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst dithiokarbaminsaures Salz, welches dann weiter in Rhodanammonium und Schwefelammonium zerfällt: $NH_2.CS.SNH_4 = CNS.NH_4 + H_2S$ (Hofmann, J. **1858.** 334). Sulfokohlensaure Salze bilden sich beim Vermischen von Schwefelalkalien mit H_2O und CS_2 in einer Flasche unter möglichstem Luftabschluss bei 30° (Berzelius l. c.). Die freie Säure erhält man aus den trockenen Salzen durch Vermischen mit HCl, H_2SO_4 etc. (Berzelius l. c.). Schwere, ölige Flüss., lösl. in H_2O, überschüssiger HCl und H_2SO_4; löst Alkalikarbonate unter Bildung von trithiokohlensauren Salzen; leicht zersetzlich.

Entsprechend den beiden theoretisch möglichen Säuren $CS.(SH)_2$ und $C(SH)_4$ müssen zwei Reihen von Trithiokarbonaten existiren: $CS(SM')_2$ Metasulfokarbonate und $C(SM')_4$ Orthosulfokarbonate.

Metasulfokohlensaure Salze. Trithiokarbonate. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Salze dient das Na- oder das Ca-Salz. Zur Darstellung des Natriumsalzes wird starke Natronlauge mit H_2S ges. und der Lsg. von Natriumsulfhydrat ein der angewandten Lauge gleiches Vol. Natronlauge zugefügt. Vermischt man nun die höchst konz. Lsg. von Natriumsulfuret mit dem erforderlichen Quantum CS_2 und setzt Alk. oder ätherischen Alk. in reichlicher Menge zu, so scheidet sich augenblicklich Natriumsulfokarbonat Na_2CS_3 als dicke rothe Flüss. zu unterst ab. Nachdem es von der überstehenden Flüss. getrennt ist, wird der überschüssig beigemengte CS_2 durch gelindes Erwärmen abdest. Man erhält so flüss. Na_2CS_3, welches man sofort zu weiteren Umsetzungen (Darstellung anderer Salze und Aether) anwenden kann (Husemann, A. **123.** 67). Die ältere Vorschrift zur Darstellung des Na-Salzes von Berzelius vergl. Sulfokohlensäure. Im Grossen wird sulfokohlensaures Kali (als Insekten, Phylloxera etc. tödtendes Mittel) erhalten durch Behandeln von K_2S mit CS_2. Ersteres wird zu diesem Zwecke dargestellt durch Reduktion von $BaSO_4$ mit C und Behandeln der pulverisirten Masse mit einer kochenden ges. Lsg. von K_2SO_4. Die ges. Lsg. von K_2S wird dann in einem Rührapparat, der mit Hülfe von Dampf und Wasserbad auf passender T. erhalten wird, mit CS_2 ver-

mischt, wobei die Reaktion unter grösserer oder geringerer Wärmeentwickelung vor sich geht. Nach Beendigung der Sättigung wird die Salzlsg. von einem Bodensatz abgezogen und die Lauge als solche verwendet (Vincent, A. ch. [5] 22. 544).

Zur Darstellung des Ca-Salzes wird reiner Gyps in einer Porzellanröhre mit Kohlenpulver erhitzt, das erhaltene CaS mit gekochtem H_2O und CS_2 unter möglichstem Luftabschluss in einer Flasche vermischt und so lange digerirt, bis alles CaS gelöst ist und nur CS_2 mit überschüssiger Kohle zurückbleibt. Die tiefrothe Lsg. von $CaCS_3$ kann sofort zu weiteren Umsetzungen verwendet werden (Berzelius, P. A. 6. 444).

Eigenschaften der Trithiokarbonate. In trockenem Zustand rothgelb, braungelb, braun oder schwarz, in H_2O gelöst gelb. Die lösl. schmecken zuerst kühlend, pfefferartig, dann hepatisch (Berzelius, P. A. 6. 444); trocken erh. zersetzlich. Die Salze der fixen Alkalien schmelzen hierbei zuerst zu einer schwarzen Masse, sind nach dem Erkalten dunkelbraun, lösl. in H_2O unter Abscheidung von C und Bildung von Polysulfiden. Die Salze der Erdmetalle bilden, wenn kryst. und H_2O-haltig, H_2S und Karbonat, sonst CS_2 und Sulfid, oder bei Anwesenheit von Luft CO_2, SO_2, H_2S und S. Vor allem beständig sind das Pt-, Cu-, Pb- $\overset{III}{Fe}$-Salz. Dieselben regeneriren beim Erhitzen CS_2 und Metallsulfid. Das $\overset{II}{Fe}$- und Mn-Salz bilden Metalloxyd und keinen CS_2. Trocken mit Säuren behandelt bilden die Sulfokarbonate $CS(SH)_2$ (s. d.). Verd. Lsgn. sind leicht zersetzlich unter Bildung von Karbonat und wenig S, in der Wärme schneller unter Entweichen von H_2S. Konz. Lsgn. können in gelinder Wärme (20 bis 40°) ohne bedeutende Zersetzung verdunstet und aufbewahrt werden (Berzelius, P. A. 6. 444).

Wismuthsulfokarbonat durch Fällung von Bi-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Dunkelbrauner Niederschlag, lösl. mit rother Farbe in $CaCS_3$-Lsg. (Berzelius l. c.).

Zirconiumsulfokarbonat, weisser, flockiger Niederschlag, vielleicht $ZrO(OH)_2$ (Berzelius).

Stannosulfokarbonat durch Fällung von SnO-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.; dunkelbrauner Niederschlag, nicht veränderlich beim Trocknen (Berzelius l. c.).

Stannisulfokarbonat durch Fällen von SnO_2-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.; gelber Niederschlag, trocken brandgelb (Berzelius l. c.).

Kaliumsulfokarbonat bildet sich wie das Na-Salz (vergl. Darstellung etc.). Kryst. aus der tief dunkelrothen Lsg. nach dem Eindampfen zum Syrup bei 30°, als gelbes Salz; hygroskopisch und an der Luft zerfliesslich. Beim Trocknen (60 bis 80°) dunkelroth. S. in der Glühhitze. Zersetzung s. oben. Wlösl. in Alk. (Berzelius l. c.; Vincent, A. ch. [5] 22. 544).

Natriumsulfokarbonat, gelbes, bei starker Konzentration kryst. Salz; hygroskopisch, llösl. in Alk. (Berzelius l. c.).

Lithiumsulfokarbonat, sehr llösl. in H_2O; zerfliesst an der Luft sofort, llösl. in Alk. (Berzelius l. c.).

Ammoniumsulfokarbonat bildet sich beim Behandeln von alkoholischem NH_3 mit CS_2 (Zeise, Schw. J. **41.** 98, 170; Berzelius, P. A. 6. 444).

Calciumsulfokarbonat aus $CS_2 + CaS$ bei Gegenwart von H_2O wie das Na-Salz (vergl. oben). Lösl. mit rother Farbe; im Vakuum verdunstet gelbbraune Kryst. Bildet bei Wiederauflsg. in H_2O basisches Salz. Das neutrale Salz ist llösl. in Alk., zersetzlich beim Kochen unter Bildung von $CaCO_3$ (Berzelius l. c.).

$3CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 7H_2O$ (Sestini, J. **1871.** 262).

$CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O$ (Walker, J. **1874.** 235).

$CaCS_3 + Ca(OH)_2 + 7H_2O$ (Veley, Soc. **47.** 487).

$CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O$ (Veley l. c.).

Strontiumsulfokarbonat, leichter lösl. in H_2O als das Ba-Salz, nach dem Verdunsten im Vakuum strahlig-kryst., blass citronengelb, beim Befeuchten vorübergehend rothbraun (Berzelius l. c.).

Baryumsulfokarbonat. Kryst. BaS vereinigt sich leicht mit CS_2 zu kryst., citronengelbem Salz, welches das Glas inwendig überzieht und leicht davon loslässt. Wlösl. in H_2O mit gelber Farbe. Die Lsg. gibt im Vakuum verdunstet kleine, blassgelbe, durchsichtige Kryst. (Berzelius l. c.).

Berylliumsulfokarbonat im wässerigen Gemenge von $BeCl_2$ und sulfokohlensaurem Salz wahrscheinlich enthalten (Berzelius l. c.).

Magnesiumsulfokarbonat wird dargestellt durch Umsetzung des Ba-Salzes mit $MgSO_4$, Filtriren und Eindunsten im Vakuum. Amorph, gelb, schmeckt pfefferartig, bildet ein basisches Salz (Berzelius).

Zinksulfokarbonat durch Fällung von Zn-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Blassgelber, fast weisser Niederschlag, trocken gelb und halbdurchsichtig (Berzelius l. c.).

Cadmiumsulfokarbonat durch Fällung von Cd-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.; citronengelber Niederschlag, etwas lösl. in H_2O (Berzelius l. c.).

Bleisulfokarbonat durch Fällung von Pb-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.; dunkelbrauner, durchscheinender Niederschlag, nach dem Trocknen schwarz. Zersetzt sich beim Destilliren in CS_2 und PbS (Berzelius l. c.).

Kupfersulfokarbonat durch Fällen von Cu-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.; dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen schwarz. Zersetzt sich beim Destilliren in CS_2, dann S unter Hinterlassung von CuS. (Berzelius l. c.).

Silbersulfokarbonat durch Fällung von Ag-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschuss von $CaCS_3$ mit tief dunkelbrauner Farbe lösl. Nach dem Trocknen schwarz glänzend und schwer zu pulvern. Zersetzt sich beim Destilliren in wenig CS_2, viel S und Ag_2S (Berzelius l. c.).

Mercurosulfokarbonat durch Fällung von Hg_2O-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Brauner, durchsichtiger Niederschlag. Nach dem Trocknen schwarz, zersetzt sich beim Destilliren in Zinnober, gibt anscheinend CS_2 schon beim Trocknen ab (Berzelius l. c.).

Mercurisulfokarbonat entsteht durch Fällung von HgO-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Schwarzer Niederschlag, leicht zersetzlich in der Lsg., weniger bei Ueberschuss von $CaCS_3$. Nach dem Trocknen schwarz, zersetzt sich beim Destilliren in Zinnober, gibt anscheinend schon beim Trocknen CS_2 ab (Berzelius l. c.).

Yttriumsulfokarbonat. Yttriumacetat lässt sich ohne Trübung mit sulfokohlensauren Salzen vermischen. Nach einiger Zeit schwefelmilchartige Trübung (Berzelius l. c.).

Ceriumsulfokarbonat entsteht durch Fällung von Ce-Salz mit $CaCS_3$-Lsg.

Aluminiumsulfokarbonat. Lsg. von Al_2Cl_6 gibt mit sulfokohlensauren Salzen eine weisse Trübung, die sich nach 24 Stunden als pistaciengrüner, flockiger Niederschlag absetzt (Berzelius l. c.).

Mangansulfokarbonat entsteht durch Fällung von Mn-Lsg. mit $CaCS_3$-Lsg.; blassgelber Niederschlag, lässt sich ohne Schwärzung auswaschen. Nach dem Trocknen etwas dunkler. Zersetzt sich beim Destilliren in CO_2, S und grünes MnS (Berzelius l. c.).

Ferrosulfokarbonat entsteht durch Fällung von Ferrosalzlsg. mit $CaCS_3$-Lsg. Zuerst weinrothe Flüss., bei Ueberschuss von Fe-Salz schwarzer Niederschlag (Berzelius l. c.).

Ferrisulfokarbonat entsteht durch Fällung von Ferrisalz mit $CaCS_3$-Lsg. Dunkelrother Niederschlag, unlösl. in H_2O. Zersetzt sich beim Trocknen, in der Hitze in CS_2 und bei stärkerer Hitze in S und FeS (Berzelius l. c.).

Kobaltsulfokarbonat entsteht durch Fällung von Co-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Tief olivengrüne Lsg., nach 24 Stunden schwarzer Niederschlag (Berzelius l. c.).

Nickelsulfokarbonat entsteht durch Fällung von Ni-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Braungelbe Lsg., nach 24 Stunden schwarzer Niederschlag (Berzelius l. c.).

Chromsulfokarbonat entsteht durch Fällung von Cr_2O_3-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Graugrüner Niederschlag; zersetzt sich beim Destilliren in CS_2 und braunes Schwefelchrom (Berzelius l. c.).

Uransulfokarbonat entsteht durch Fällung von U-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Dunkelbraune Flüss., nach einiger Zeit graubrauner Niederschlag (Berzelius l. c.).

Goldsulfokarbonat entsteht durch Fällen von Au-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Dunkelgraubrauner Niederschlag, der sich schwer absetzt. Nach dem Trocknen schwarz. Zersetzt sich beim Destilliren in S, C und Au (Berzelius P. A. 6. 444).

Platinsulfokarbonat entsteht durch Fällung von Pt-Salz mit $CaCS_3$-Lsg. Schwarzbrauner Niederschlag, im Ueberschuss von $CaCS_3$ brandgelb lösl. Nach dem Trocknen schwarz. Zersetzt sich beim Destilliren in CS_2, später S, PtS (Berzelius l. c.).

Orthosulfokohlensaure Salze. Die der Säure $C(SH)_4$ entsprechenden Salze entstehen bei Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide. Natriumdisulfid verbindet sich direkt mit CS_2 unter starker Wärmeentwickelung. Man kann das hierbei entstehende Orthokarbonat auch bereiten durch Auflösen von S in den Sulfokarbonaten. Bei Einwirkung von CS_2 auf noch höhere Sulfide (Trisulfid und Pentasulfid) entsteht unter Abscheidung von S ebenfalls Orthokarbonat (Gélis, B. 8. 1351).

Kohlenstoff und Stickstoff.

Kohlenstoff und Stickstoff vereinigen sich zu einer Verbindung CN—, welche ein den Halogenen ähnliches Radikal darstellt. Dasselbe ist in freiem Zustande als Dicyan C_2N_2 bekannt und bildet den Halogenen entsprechend eine H-Verbindung HCN, Blausäure, welche sich wie HCl, HBr, HJ, HFl direkt mit Metallen zu Salzen vereinigt.

Cyan.

Oxalsäurenitril, Aethandinitril, Dicyan, Blaustoff, Cyanogène.

C_2N_2; NC.CN; MG. 51,96; 100 Thle. enthalten 46,08 C, 53,92 N.

Geschichtliches. Der Ausgangspunkt für die Erkenntniss des Cyan (und der Blausäure) bildete die Untersuchung des Berlinerblau. Die Geschichte der Entdeckung des Berlinerblau (Diesbach, Dippel) findet sich bei Stahl in seinen Experimenta, observationes, animadversiones etc., 1731. Nr. 231, die erste Veröffentlichung über diesen Farbstoff in: Miscellanea Berolinensia **1710**, 377: „Notitia Coerulei-Berolinensis nuper inventi“; die erste Bekanntgebung der Darstellungsmethode erfolgte 1724 durch Woodward (Phil. Trans. **33**. 17; Crell's chem. Arch. **2**. 180); zugleich mit diesem durch John Brown (Darstellung und erste Theorie des Farbstoffes, l. c. 17) (Fe als Grundlage desselben). Theoretische und praktische Untersuchungen zur Darstellung des Berlinerblau (Rolle des Blutes als C-gebende Substanz und des Alkali) St. F. Geoffroy (Mém. de l'Ac. **1725**. 221, 316; Crell's Neues Chem. Arch. **1784**. [2] 203; Mém. de l'Ac. **1743**. 194; Crell's Neues Chem. Arch. **1786** [5] 194), ebenso Menon (Mém. de l'Ac.). Wirkung von Alkali auf Berlinerblau, Entziehung des Blaustoffs und Regeneration der Farbe durch Mittheilung des Blaustoffs an Fe, Entdeckung des „phlogistisirten Alkali“ (Blutlaugensalz) Maquer (Mém. de l'Ac. **1752**; Chym. Lex. 2. Aufl. **1**. 444), hierzu auch Baumé (Experimentalchemie **2**. 669, 672), Herzog de Chaulnes (bei Maquer). Durch geringe Modifikationen des Verfahrens erzielte man Pariserblau, Erlangerblau (Model de borace, natio 9). Beschreibung der Anlage einer Berliner- und Erlangerblau-Fabrik Wigleb in Demachy's „Laborant im Grossen“, Anhang, Leipzig 1784 [4] 2. 261. Zur damaligen Technologie des Berlinerblau vergl. ferner Girtanner (Crell's Neue Entdeckungen **10**. 113, 117), Westrumb (Crell's Neue Entdeckungen **12**. 139) und besonders die Artikel „Berlinerblau und Phlogistisirtes Alkali“ in Maquer's Chymisches Wörterbuch (Deutsche Uebersetzung von Leonardi). Darstellung des festen Blutlaugensalzes Sage (Mineralogie docimastique 1772), Bergman (Anm. zu Scheffer's Vorl. 1775), Scheele 1784. Anwendung von NH_3 (flüchtiges Alkali) statt Alkali zur Entziehung des färbenden Prinzips und Darstellung der „flüchtigen Blutlauge“ (Ammoniumeisencyanür) Meyer 1774 (Chym. Vers. z. näheren

Erkenntniss des ungelöschten Kalkes). Ueber das färbende Prinzip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz vergl. ferner Sage (l. c.), de la Metherie (Essai sur l'air pur. 1785), Guyton de Morveau 1772, Bergman 1775, Westrumb 1784 und 1786; vergl. auch Richter (Neuere Gegenstände der Chem. **11.** 49 [1802]).

Entdeckung der Blausäure. In der Absicht, das färbende Prinzip der Blutlauge zu isoliren, vermischte Scheele 1782 dieselbe mit H_2SO_4 und destillirte. Er erhielt hierbei „eine besondere Materie von einem eigenen Geruche und etwas hitzigem Geschmack, welche gemeiniglich zu einem gelinden Husten erregt." Scheele beobachtete, dass die gasförmige Blausäure bei der Verbrennung CO_2 gibt, dass die Blausäuresalze bei der Dest. flüchtiges Alkali geben und dass vegetabilische Kohle und Alkali in der Hitze nur bei Gegenwart von Salmiak Blutlauge bilden. Er schloss hieraus, dass das Farbewesen des Berlinerblau aus flüchtigem Laugensalze und einer zarten, kohligen Materie besteht, oder aus flüchtigem Laugensalze, Luftsäure und Phlogiston (Ammoniak und Kohlenstoff). Bei diesen Untersuchungen hatte Scheele auch das Cyanquecksilber in Händen, indem er Berlinerblau mit „calcinirtem Quecksilber" (HgO) und H_2O kochte, „wobei die Mischung einen starken merkurialischen Geschmack bekommt." Auch Cyanammonium erhielt er durch Dest. von Berlinerblau mit NH_3. Ferner scheint er vermuthet zu haben, dass im Berlinerblau verschiedene Eisenkalke (Oxydationsstufen des Fe) enthalten sind und dass in der Maquer'schen Blutlauge unvollkommener Eisenkalk (FeO) enthalten sei (Scheele, Opuscula **1802.** 148; Crell, Neueste Entd. 2. 91; Auswahl aus den Neuesten Entd. 3. 386). Berthelot untersuchte 1787 die Blausäure und fand sie aus H, N und C bestehend. Auch zeigte er, dass die Verbindung der färbenden Substanz des Berlinerblau mit KOH, welche Maquer erhalten hatte, ein Doppelsalz ist, welches Fe als wesentlichen Bestandtheil enthält (Berthollet, Mém. de l'Ac. **1787.** 148; Cr. A. 1795. **23.** 70). Mit der weiteren Untersuchung der Blausäure beschäftigten sich Vauquelin und Fourcroy (A. ch. **9.** 113; Schw. **25.** 50; A. ch. **22.** 132; N. J. Ch. Trommsdorff **9.** 1, 124), Buchholz (Gehlen's A. **1.** 406), Proust (A. ch. **60.** 185, 225), Gehlen (N. J. **3.** 549), F. von Ittner (Beitr. z. Gesch. d. Blausäure 1809), Curandau (Mém. de l'Ac. 1803), Rob. Porret (Proc. R. Soc. 1814/15), Winterl 1790, Rink u. A.

Eine abschliessende Arbeit über die Zusammensetzung und Natur der Blausäure, sowie deren Salze gab endlich Gay-Lussac 1815. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff und behauptete, sie sei eine H-Verbindung eines zusammengesetzten Radikals, welches er Cyanogène (κύανος blau, γεννάω ich erzeuge) nannte (Gay-Lussac, A. ch. **77.** 128; Schw. 2. 204; Gilb. **40.** 229; A. ch. **95.** 136; Schw. **16.** 1; Gilb. 53. 1).

Entdeckung des Cyan. Bei seinen Untersuchungen über die Blausäure versuchte Gay-Lussac das von ihm in derselben angenommene Radikal Cyanogène (Blaustoff) zu isoliren, was ihm durch Zersetzung des Cyanquecksilbers 1815 gelang. Auch zeigte er, dass das Einwirkungsprodukt, welches schon von Berthollet durch Einwirkung von Cl auf Blausäure erhalten worden war, Chlorcyan sei. Die Chemie des Cyans wurde alsdann vervollständigt durch den Nachweis, dass

alle Fe-haltigen Blausäuresalze als Doppelcyanüre zu betrachten sind (Berzelius 1819), durch die Entdeckung des Jodcyans (Wöhler, P. A. 3. 177), der Cyansäure (Wöhler l. c.; Vauquelin), des Ferricyankaliums (L. Gmelin 1822). Ueber die Basis der Blausäure H. Davy (Gilb. **54**. 383), die Kondensation des Cyans Faraday 1823.

Bildung. $(CN)_2$ bildet sich leicht aus $Hg(CN)_2$ (Gay-Lussac, Gilb. **53**. 144; Faraday, B. J. **4**. 57; Phil. Trans. **1823**. 1). N und C vereinigen sich nicht direkt, jedoch gibt Morren (J. **1859**. 34) an, beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in N bilde sich $(CN)_2$. Bei Hellrothglut und zunehmendem Druck (bis 62 Atm.) wird die Bildung bei der Einwirkung von N auf C eine viel energischere. Gegenwart von metallischem K wirkt hierbei stärker CN-bildend als Ba (W. Hempel, Ch. C. 1891. **1**. 124; B. **23**. 3388). Erh. man Glycerin mit oxalsaurem Ammonium, so entsteht neben Cyanammonium, kohlensaurem und ameisensaurem Ammonium viel $(CN)_2$ (de Forcrand, J. **1886**. 1171; C. r. **103**. 596). Aus oxalsaurem Ammonium durch H_2O-entziehende Substanzen, P_2O_5 etc.

Darstellung. Man erh. Cyanquecksilber bis zum beginnenden Glühen, wobei es in $(CN)_2$ und Hg zerfällt (Gay-Lussac, Gilb. **53**. 144). Man vermischt 6 Thle. H_2O-freies $K_4Fe(CN)_6$ und 9 Thle. $HgCl_2$ und dest. (Kemp, B. J. **24**. 84; Phil. Mag. **23**. 179). Ebenso kann man KCN und $HgCl_2$ verwenden (Berzelius, B. J. **24**. 84). Hierbei geht nämlich die Zersetzung schon beim schwachen Erwärmen vor sich, weil der Prozess: $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2$ von einer Wärmeentwickelung begleitet ist (Thomsen, Thermochem. Unters.). Um aus KCN alles CN auszutreiben, giesst man die konz. wässerige Lsg. von 1 Thl. KCN allmählich in eine Lsg. von 2 Thln. $CuSO_4$ in 4 Thln. H_2O und erh. schliesslich. Hierbei entweicht $(CN)_2$. Das gefällte Kupfercyanür zerlegt man nach dem Abfiltriren und Waschen durch wenig überschüssige Lsg. von Fe_2Cl_6 (SG. 1,26) oder durch Vermischen mit Braunstein und Essigsäure und Erwärmen (G. Jacquemin, A. ch. [6] 6. 140). Wendet man nicht absolut reines KCN an, so ist dem $(CN)_2$ CO_2 beigemengt.

Physikalische Eigenschaften. Farbloses Gas, leicht kondensirbar; erstarrt in der Kälte, brennt mit rother Farbe.

SG. 0,9 (Faraday, B. J. 4. 57; Phil. Trans. **1823**. 1), 1,8064 auf Luft = 1 bezogen (Gay-Lussac, Gilb. **53**. 145), des flüss. 0,866 (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339). Dichte des Cyangases berechnet 1,80, gefunden bei 100° 1,82, bei 182° 1,83, bei 250° 1,79, bei 310° 1,76, bei 446° 1,81, bei 800° 1,78, 1,81. Zersetzt sich bei 1200° (Goldschmidt und V. Meyer, J. **1882**. 49; B. **1882**. 1161).

Verflüssigt sich bei 3,6 bis 3,7 Atm. Druck (Faraday, B. J. **4**. 57; Phil. Trans. **1823**. 1), verflüssigt sich unter gewöhnlichem Druck bei —22° (Ch. Drion, J. **1860**. 41); bei —21°; bei 0° und 1,5 Atm., 20° und 4 Atm. (Hofmann, J. **1870**. 195; B. **1870**. 658; Ch. N. **20**. 113).

Spannkraft des Cyangases:

−12,22	6,67	2,78	0	+3,61	6,94	8,89	10,00°
1,53	1,89	2,20	2,37	3,72	3,00	3,17	3,28 Atm.
11,11	17,22	21,11	23,33	26,11	34,16	35,00	39,44°
3,36	4,00	4,50	4,79	5,16	6,50	6,64	7,50 Atm.

(Faraday, A. **56.** 158).

—20,7	10	0	+10	15	20°
1	1,85	2,7	3,8	4,4	5,0 Atm.

(Bunsen, P. A. **46.** 101).

Maximaltension bei:

—20,7	0	+5	10	15°
75	180	215	257	307 ccm

(Chappuis und Rivière, J. **1887.** 123; C. r. **104.** 1504).

Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt. Wird noch nicht bei —18° fest (Faraday, B. J. **4.** 57; Phil. Trans. **1823.** 1). Schmilzt bei —34,4° (Faraday, A. **56.** 158), erstarrt in der Nähe des Erstarrungspunktes von Hg unter gewöhnlichem Druck (Hofmann, J. **1870.** 195; B. **1870.** 658). Ein schwacher, über flüss. $(CN)_2$ geleiteter Luftstrom bewirkt sofortiges Erstarren (Drion und Loir, J. **1860.** 41).

Kritische Daten. T. 124,0°, Druck 61,7 Atm. (Dewar, J. **1885.** 60; Ch. N. **51.** 27).

Verdampfungswärme 103,5 bis 104,1, Mittel 103,7 cal. (Chappuis, J. **1887.** 238; C. r. **104.** 897).

Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz $\frac{p\,v}{p_1\,v_1} = 1{,}02355$, $p = 703{,}48$, $p' = 1428{,}58$ (Regnault, J. **1863.** 88, Rél. etc).

Compressibilität des flüss. $(CN)_2$. Die Veränderung der Dichte mit dem Druck kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $D = Ap(1 + \alpha p + \beta p^2)$. Die Koeffizienten A, α und β ändern sich ziemlich stark mit der T., wie folgende Tabelle, für den Druck p in mm Hg berechnet, angibt.

T.	A	α	β
0°	10462	0,0252	0,00365
7,55	10162	0,0248	0,00270
16,55	9837	0,0237	0,00170
27,62	9457	0,0225	0,00090

Bildungswärme. C + N = CN —41 Cal. (Berthelot, J. **1874.** 113; C. r. **78.** 1092); C als Diamant = —38300 cal. für $(CN)_2$ = 26 g (Berthelot, J. **1879.** 115; C. r. **88.** 877); = —37300 (Berthelot, J. **1880.** 118; C. r. **90.** 779; A. ch. [5] **20.** 225); —67370 cal., bezogen auf die von Favre und Silbermann zu 96060 cal. bestimmte Verbrennungswärme des amorphen C (Thomsen, J. **1880.** 12; B. **1880.** 1392; J. **1854.** 39); = —74500; C amorph = —68500 (Berthelot, J. **1880.** 123; C. r. **90.** 1240); bei konstantem Druck = —65700 cal., bei konstantem Vol. —65700 (Thomsen, J. **1885.** 181; Thermochem. Unters.); = —73,9 Cal. (Berthelot und Petit, Ch. C. 1889. **2.** 135; C. r. **108.** 1217).

Verbrennungswärme. $CN + O_2 = +135$ Cal. (Dulong, vergl. Berthelot, J. **1874**. 113; C. r. **78**. 1092); CN (= 26 g) = + 132300 cal. (Berthelot, J. **1879**. 115; C. r. **88**. 877); $CN + O_2 = CO_2 + N + 130900$ cal., $CN + 2NO = CO_2 + N_3 + 174600$ cal. (Berthelot, J. **1880**. 118; C. r. **90**. 779; A. ch. [5] **20**. 225); 261290 cal. (Thomsen, J. **1880**. 12; B. **1880**. 1392); 262500 cal. (Berthelot, J. **1880**. 123; C. r. **90**. 1240), bei 18° als Gas 25962 cal. (Thomsen, J. **1885**. 181; Thermochem. Unters.), 352,5 Cal. (Berthelot und Petit, Ch. C. 1889. **2**. 135; C. r. **108**. 1217).

Druck bei der Explosion mit O 29,96 Atm.; T. 4272 bis 5453° (Berthelot und Vieille, J. **1884**. 90, 93; C. r. **98**. 545, 601). Berechnung der Verbrennungs-T., der spez. Wärme, der Dissociation des detonirenden Gemisches mit O Berthelot und Vieille (J. **1885**. 177). Wärmekapacität Berthelot und Vieille (J. **1884**. 183).

Brechungsexponent. Bricht das Licht weniger als H_2O (Faraday, B. J. **4**. 57; Phil. Trans. **1823**. 1).

Brechungsindex. a) des gasförmigen: Mittlerer = 1,000829, für die Linie C = 1,000804, für die Linie E = 1,000834, für die Linie G = 1,000895 (Croullebois, J. **1868**. 122; C. r. **67**. 692), $\Delta = \frac{n_G - n_C}{n_E - 1} = 0{,}1091$ (Croullebois, J. **1870**. 170; A. ch. [4] **20**. 136); von der Dichte 1,806 = 1,000822 bei 18°, Refraktion $\frac{n-1}{d} = 0{,}350$; $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d} = 0{,}233$ (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339); bei 0° und 760 mm = 1,000825 (Chappuis und Rivière, J. **1886**. 290; C. r. **102**. 1461).

b) des flüssigen vom SG. 0,866 = 1,327 bei 18° (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339), Refraktion $\frac{n-1}{d} = 0{,}378$; $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d} = 0{,}234$ (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339); für Na-Licht bei 20° = 1,318 (Dechant, J. **1884**. 285; M. **5**. 615).

Spectrum Lilegg (J. **1868**. 128; J. pr. **103**. 507), Wüllner (J. **1871**. 162, 165; P. A. **144**. 481), Liveing und Dewar (J. **1880**. 207; J. **1882**. 185), Thollon (J. **1882**. 189), Ciamician (M. **1**. 635), H. W. Vogel (Ch. C. **1888**. 993).

Reibungskoeffizient O. E. Meyer (J. **1871**. 46; P. A. **143**. 14), Meyer und Springmühl (J. **1873**. 17; P. A. **48**. 526).

Cyangas leitet die Elektricität nicht, ebensowenig das flüss. (Kemp, A. **5**. 4), letzteres leitet sie schlecht (L. Bleekrode, J. **1878**. 148; P. A. [2] **3**. 161; Phil. Mag. **5**. 375, 439).

Diffundirt auch nach Jahren nicht durch Hg (entgegen einer Angabe von Faraday aus dem Jahre 1826, vergl. J. **1886**. 84; Dixon, J. **1886**. 84; Ch. N. **54**. 227), wird von Hg namentlich unter Druck absorbirt (J. **1869**. 70).

Molekulare Lösungswärme CN = 26 g = +3400 cal. (H. Hammerl, J. **1880**. 103; C. r. **90**. 313).

Löslichkeit in H_2O. Scheint sich beim Druck von 4 Atm. nicht in H_2O zu lösen, wird aber davon zersetzt (Faraday, B. J. **4**. 57;

Phil. Trans. **1823**. 1). Lösl. in H_2O und Alk. (Gay-Lussac, Gilb. **53**. 145). Wird absorbirt von Holzkohle (Hunter, J. **1863**. 90; **1871**. 56; **1872**. 46; Melsens, J. **1873**. 23).

Physiologische Eigenschaften. $(CN)_2$ scheint zuerst von Coullon auf seine physiologische Wirkung geprüft zu sein, nach welchem es auf Sperlinge, Blutegel etc. als heftiges Gift wirkt und Coma, seltener Konvulsionen erzeugt (Coullon, Journ. univers. des sciences méd. 2. 240). $(CN)_2$ hat im wesentlichen dieselbe Wirkung wie die Blausäure (Hünefeld; von Oken **1831**. 952). Derselben Ansicht sind Orfila (Lehrb. d. Toxigol., bearb. von Krupp. Braunschweig 1854. **2**. 348) und Galtier (Traité d. toxic. Paris 1855. **2**. 759). $(CN)_2$ reizt zuerst die Schleimhäute, dann tritt Schwindel und Betäubung ein, hierauf konvulsivische Krämpfe, wie sie so heftig kein anderes Gas als $(CN)_2$ und seine Verbindungen erzeugt. Das Blut der Thiere, welche mit $(CN)_2$ getödtet worden sind, färbt sich hellroth, auch wenn es dunkel aus der Ader geflossen ist (Eulenberg, Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen. Braunschweig **1865**. 371). Kaltblüter werden in dem Gase zuerst unruhig, die Haut bedeckt sich mit Sekret, das Auge wird bald stumpf und dann treten Krämpfe auf, bei Entfernung des Thieres aus der Glocke hören die Krämpfe auf, das Thier bleibt jedoch paralysirt, das Herz steht in der Diastole still. Aehnlich verhalten sich Warmblüter. Im Blute treten Oxyhämoglobinstreifen auf. Die grösste Empfindlichkeit gegen $(CN)_2$ zeigen Vögel. Die Krämpfe sollen durch Reizung des Gehirns zu Stande kommen. Bei Durchschneidung des Vagus wird der Stillstand des Herzens in der Diastole, welcher bei den Warmblütern nur kurze Zeit dauert, nicht beobachtet, ein Zeichen, dass $(CN)_2$ als Nervengift in der Medulla wirkt und nebenbei auch etwas auf die Herzcentra wirkt (Laschkewitsch, Arch. f. Anatomie, phys. und wissenschaftl. Medizin **1868**. 649). Frisch ausgeschnittene Froschherzen arbeiten im $(CN)_2$-Gas 4 Min. lang heftig und stehen dann still (Castell, Arch. f. Anat., phys. u. wissenschaftl. Medizin **1854**. 226). $(CN)_2$ tödtet durch Respirationslähmung nach vorhergegangener starker Dispnoë. Die Wirkungen sind als eine direkte Einwirkung von $(CN)_2$ auf die Respirationscentra aufzufassen, da sie sowohl bei Inhalation als bei subkutaner Injektion des $(CN)_2$ auftreten. Allgemeine Krämpfe treten bei $(CN)_2$-Vergiftung nur unvollkommen auf. $(CN)_2$ bringt auch bei Warmblütern eine beträchtliche Pulsbeschleunigung hervor, im übrigen vermindert es allmählich den Blutdruck und die Pulsfrequenz, höchst wahrscheinlich in Folge centraler Einwirkung auf die Nervencentra und direkter Einwirkung auf das Herz. Mit den Wirkungen der Blausäure verglichen sind die Wirkungen von $(CN)_2$ weniger stürmisch und auf einen längeren Zeitraum ausgedehnt, auch ist die toxische Wirkung des $(CN)_2$ geringer als die der HCN. Eine Katze tödteten 0,004 g HCN sicher, während von $(CN)_2$ 0,002 g subkutan erforderlich sind. Im Wesen der Wirkung stimmen bei Warmblütern beide Gifte mit einander überein (B. Bunge, Arch. f. exp. Path. und Pharmakol. 1880. **12**. 41; J. **1880**. 1125).

Chemisches Verhalten des gasförmigen $(CN)_2$. $(CN)_2$-Gas verträgt eine hohe T., ohne sich zu zersetzen (Gay-Lussac, Gilb. **53**.

144). Einwirkung des Lichtes und der Wärme auf $(CN)_2$ Lemoine (J. **1881**. 133). Zersetzt sich durch elektrisch glühende Drähte oder durch die Einwirkung des Funkenstromes (Davy, Gilb. **54**. 383; Buff und Hofmann, J. **1860**. 26; A. **113**. 129; Andrews und Tait, J. **1860**. 31; Franchimont, J. **1882**. 215), daneben entsteht Paracyan (Berthelot, J. **1876**. 165); zerlegt sich unter dem Einflusse eines galvanischen Stromes in CO_2 und N (Luckow, J. **1880**. 1140; Fr. **1880**. 1), zersetzt sich im rothglühenden Rohr nur wenig, jedoch rasch durch die Entladungen eines Funkenstromes oder im elektrischen Lichtbogen, in letzterem Falle mit fast explosiver Heftigkeit (Berthelot, J. **1882**. 372; J. **1883**. 472; A. ch. [5] **30**. 541; Bl. [2] **39**. 149), verbrennt mit O zu 2 Vol. CO_2 (als Vorlesungsversuch Franchimont, J. **1882**. 215), in Luft oder O auch ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit (Dixon, J. **1886**. 384). In wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lsg. geht $(CN)_2$ unter Aufnahme von H_2O in NH_3 und Oxalsäure über (Gianelli, J. **1856**. 435); es verbindet sich bei 500 bis 550° mit H zu HCN (Berthelot, A. ch. [5] **18**. 380). $(CN)_2$ zersetzt bei 100° H_2O unter Bildung von HCN und Cyansäure (Gianelli l. c.). Verhalten gegen Cl Serullas (B. J. **8**. 93). Bildet mit alkoholischer HCl Oxalsäureäthyläther und Chloräthyl: $(CN)_2 + 4C_2H_6O + 4HCl = C_2(C_2H_5)_2O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (Volhard, J. **1871**. 358; A. **158**. 118). Hierbei bildet sich Ameisensäureäthyläther und Diäthylglyoxylsäureäthyläther (A. Pinner und F. Klein, B. **1878**. 1475). Beim Einleiten von HCl in alkoholische Lsg. von $(CN)_2$ findet heftige Detonation statt (dieselben l. c.). Bildet mit wässeriger HCl Oxamid (Schmitt und Glutz, J. **1868**. 300), mit wässeriger HJ erh. NH_3 und Aethan neben Oxalsäure (Berthelot, J. **1867**. 347; A. **147**. 376). Zerfällt mit trockenem HJ bei Rothglut in N und Graphit (Berthelot l. c.), bildet mit konz. HJ in der Siedhitze Glykokoll: $CN-CN + 5HJ + 2H_2O = CH_2NH_2 . COOH + NH_4J + J_4$ (Emmerling, J. **1873**. 745; B. **1873**. 1351). Mit $(CN)_2$ ges. Alk. färbt sich am Lichte, die Lsgn. in $CHCl_3$, CCl_4, Glycerin und CS_2 färben sich nicht. Aldehyd gibt mit wässeriger Lsg. von $(CN)_2$ Oxamid (Liebig, J. **1859**. 278; A. **113**. 246). Durch Einwirkung von Sn und HCl auf $(CN)_2$ entsteht Aethylendiamin $2CN + 8H = C_2H_8N_2$ (Fairley, J. **1864**. 412; Spl. **3**. 371). Verhalten gegen alkoholische Pikraminsäure P. Griess (J. **1882**. 677; B. **1882**. 447); gegen Aldehyd und ketonartige Körper Michael und Palmer (J. **1885**. 585), gegen Thiacetsäure Wollner (J. **1884**. 484; J. pr. [2] **29**. 129), Zinkäthyl E. Frankland und C. Graham (J. **1880**. 938; Soc. **37**. 740). Beim Einleiten in NaSH-Lsg. bildet sich rubeanwasserstoffsaures Natron (Wollner, J. **1884**. 483; J. pr. [2] **29**. 129). $(CN)_2$ gibt mit H_2S Flaveanwasserstoff (Laurent, J. **1850**. 361). K und Na verbrennen bei gelinder Erwärmung in $(CN)_2$ zu KCN, NaCN. $(CN)_2$ verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300°. Beim Glühen von Pottasche im $(CN)_2$-Strom entsteht KCN, KNCO (Wöhler). Dieselben Körper entstehen beim Auflösen von $(CN)_2$ in KOH.

Eigenschaften des flüss. $(CN)_2$. Flüss. $(CN)_2$ löst Kampher, Chloralhydrat, Pikrinsäure, Benzoëharz, Asa foetida, Gummigutt, CCl_4, C_2Cl_2, C_2Cl_4, CS_2; dagegen H_2O nur sehr wenig (Gore, J. **1871**. 357; B. **1871**. 289).

Paracyan.

Cyanur $(CN)_n$.

Eine polymere Modifikation des Cyans.

Geschichtliches. Johnston erkannte 1829, dass die bei der Bereitung von $(CN)_2$ aus $Hg(CN)_2$ in der Retorte zurückbleibende schwarze Substanz eine Verbindung von C und N in demselben Verhältniss wie im $(CN)_2$ ist und daher „Cyan in fester Form sei" (Johnston, B. J. **10**. 72).

Bildung und Darstellung. Bei der Bereitung des $(CN)_2$ aus $Hg(CN)_2$ (Johnston l. c.); beim Glühen von Cyansilber (Thaulow, B. J. **23**. 81) oder von Azulmsäure (Johnston, A. **22**. 280). $(CN)_2$ verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in Paracyan (Troost und Hautefeuille, J. **1868**. 297; C. r. **66**. 735, 795; Z. **1868**. 420). Bei der Zersetzung des $(CN)_2$ durch den elektrischen Strom bildet sich nebenher Paracyan (Berthelot, J. **1876**. 165; Bl. [2] **26**. 101; J. **1876**. 132; C. r. **82**. 1360). Cyanurjodid zerfällt beim Erhitzen auf 200 bis 360° glatt in Paracyan und J (Klason, J. pr. [2] **34**. 159). Aus der Lsg. von $(CN)_2$ in Alk. setzt sich Paracyan allmählich in Gestalt einer braunen Masse ab (Johnston l. c.). Man erh. $Hg(CN)_2$ in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei 444° $(CN)_2$ streichen (Troost und Hautefeuille l. c.). Die Ausbeute ist abhängig vom Druck und der T.

Eigenschaften. Braunschwarze, lockere Masse, in H_2O, Alk., NH_3 unlösl. (Johnston l. c.); verbrennt sehr schwierig ohne Rauch und Flamme, schmilzt und verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen in einem Ag- oder Pt-Tiegel (Johnston l. c.); verwandelt sich bei 860° völlig in $(CN)_2$ (Troost und Hautefeuille). Löst sich mit gelbbrauner Farbe in konz. H_2SO_4 (Johnston l. c.), theilweise in KOH (Johnston l. c.). Beim Erhitzen bildet sich wahrscheinlich isocyansaures Kali (Bannow, B. **1871**. 263). Paracyan detonirt mit $KClO_3$ (Johnston); es hält H_2O bei 100° noch zurück (Johnston), wird von HNO_3 nicht verändert (Delbrück, A. **64**. 296), zerfällt beim Glühen im H-Strom in HCN, NH_3 und C (Delbrück l. c.). Mit Cl erh. bildet sich festes CNCl.

Konstitution und Molekulargewicht. Nach O. Jacobsen und A. Emmerling (B. **4**. 947) gehört das Paracyan zu den Azoverbindungen und hätte die Formel

```
 CN
 |
 C—N
 |  ||
 C—N
 |
 CN
```

Die leichte Bildung aus Cyanurjodid weist jedoch darauf hin, dass Paracyan in demselben Verhältniss

zu Cyanurverbindungen steht, wie freies $(CN)_2$ zu den CN-Verbindungen. Bezeichnet man das $(CN)_2$ mit der Formel CN.CN, so wäre die Formel des Paracyans $(CN)_3 \equiv (CN)_3$ (Klason, J. pr. [2] **34.** 159).

Cyan und Wasserstoff.

Entsprechend der den Halogenen (Cl, Br, J, Fl) analogen Natur des Radikals (CN) bildet dieses eine H-Verbindung HCN, welche den Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr, HJ, HFl) analog ist.

Cyanwasserstoff.

Blausäure, Ameisensäurenitril, Formonitril, Methannitril, Blutsäure (Richter).

HCN; MG. 26,98; 100 Thle. enthalten 44,37 C, 51,93 N, 3,70 H.

Geschichtliches vergl. Cyan.

Vorkommen. HCN findet sich in freiem Zustande nicht in der Natur fertig gebildet vor, doch mit Glykose und Benzaldehyd verbunden (als Amygdalin) sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders in den bitteren Mandeln, den Samen der Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen, Kirschen, Quitten, den Blüthen des Vogelbeerbaumes, den Blättern des Pfirsichbaumes, des Kirschlorbeerbaumes etc. Ueber die Verbreitung der Blausäure im Pflanzenreiche vergl. Greshoff (B. **23.** 3537).

Bildung. Bei der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin und nachherige Dest. Bildet sich beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Acetylen und N. $CHCH + N_2 = 2HCN$ (Berthelot, J. **1868.** 300; A. **150.** 60; J. **1871.** 76; **1874.** 113). Aus N und Benzol unter denselben Umständen (Perkin, J. **1870.** 399); aus CN und H durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung (Boillot, J. **1873.** 293; C. r. **76.** 1132) oder beim Erhitzen dieser Mischung auf 500 bis 600° (Berthelot, A. ch. [5] **18.** 380). Methan und überschüssiger N verbinden sich bei der dunklen elektrischen Entladung zu Cyanammonium (Figuier, Bl. **46.** 61). Methylamin zerfällt bei Rothglut in NH_3, HCN, CH_4 und H (Wurtz, A. ch. [3] **30.** 454). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlsg. enthält der Rückstand HCN (Tollens, J. **1866.** 414; Z. **1866.** 516). Beim Durchleiten von NH_3 mit $CHCl_3$ durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von alkoholischem $CHCl_3$ mit alkoholischem NH_3 auf 180 bis 190° entstehen Cyanammonium und Salmiak nach: $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4CN + 3NH_4Cl$ (Heinz, A. **100.** 369; Cloëz, J. **1858.** 345). HCN bildet sich beim Vermischen von Chloroform mit NH_3 und KOH (Hofmann, J. **1867.** 361; A. **144.** 116). Ameisensaures Ammonium zerfällt bei der trockenen Dest. nach: $NH_4CHO_2 = HCN + 2H_2O$ (Döbereiner, A. **2.** 90). HCN entsteht bei der Oxydation zahlreicher anderer Verbindungen

durch HNO_3 (Gill und Meusel, J. **1869**. 66; Hantzsch, A. **222**. 65), Salpetersäureäther (Riegel, J. **1850**. 350), beim Kochen oder Zusammenschmelzen vieler organischen Verbindungen mit KOH als Cyankalium (Hübner und Post, B. **1872**. 408), bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch HCl.

Darstellung. Man bringt 10 Thle. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit einem abgekühlten Gemisch von 7 Thln. H_2SO_4 und am besten 14 Thln. H_2O (Wöhler, A. **73**. 219) zusammen und dest. es auf etwa zwei Drittel bis drei Viertel der Flüss. ab (Scheele l. c.; Ittner l. c.; Geiger und Herz, A. **3**. 318; Thaulow, J. pr. **31**. 252; Wittstein, J. **1855**. 437; Aschoff, J. **1861**. 338; Reindel, J. pr. **102**. 207; Posselt, A. **42**. 164; Mohr, J. **1847/48**. 474). Auf diese Weise erhält man eine H_2O-haltige Säure. Zur Darstellung von konz. oder H_2O-freier HCN verwendet man auf 1 Thl. H_2SO_4 nur 2 Thle. H_2O und leitet die erhaltenen Gase durch ein grösseres, mit groben CaCl-Stücken gefülltes U-förmiges Rohr, das mit H_2O von 30° umgeben ist, und kondensirt in einer Kältemischung (Gautier, J. **1865**. 289; **1867**. 353; **1869**. 309; A. **138**. 36; **145**. 118; **146**. 128, 254, 352; Wöhler, J. **1850**. 350; A. **73**. 218). Wasserfreie HCN wird auch erhalten, indem man in abgekühlte wasserhaltige Säure geschmolzenes $CaCl_2$ allmählich einträgt, wobei sich die Flüss. in zwei Schichten theilt, und hierauf bei gelinder Wärme abdest. (Millon, J. **1861**. 337); ferner durch Ueberleiten von trockenem AsH_3 über trockenes KCN nach: $AsH_3 + 3KCN = 3HCN + K_3As$. — Der anzuwendende AsH_3 wird durch Einwirkung von HCl oder verd. H_2SO_4 auf 1 Thl. Zn und 2 Thle. As_2O_3 erhalten (Blythe, J. **1889**. 617; Ch. N. **59**. 228). Bei der Darstellung von HCN ist äusserste Vorsicht nothwendig (vergl. Physiologische Wirkung)!!

Physikalische Eigenschaften. Wasserhelle, leichtbewegliche Flüss. Sied. 26°; erstarrt bei —15° zu einer faserigen Krystallmasse (Gay-Lussac l. c.). Ein an die Luft gebrachter Tropfen verdunstet so rasch, dass der übrigbleibende Theil sofort erstarrt (Gay-Lussac l. c.).

Spez. Gew. 0,70583 bei 7°, 0,6969 bei 18° (Gay-Lussac l. c.), D. 0,9476 (Gay-Lussac l. c.), bei 31° 0,969, bei 187° 0,910 (Gautier, A. ch. [4] **17**. 115). SG. der flüss. 0,697 bei 19° (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339), der gasförmigen 0,944 bei 19° (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339). Verdampfungswärme 5700 cal. (Berthelot, J. **1871**. 76; C. r. **73**. 448), Lösungswärme in viel H_2O 400 cal. Verbrennungswärme der flüss. HCN +166000 cal., der gasförmigen +172000 cal. Bildungswärme der gelösten Säure aus den Elementen —37700 cal., der gasförmigen Säure aus den Elementen —43400 cal., aus CN + H —2400 cal. $C_2H_2 + N_2 = 2HCN = -42000$ cal. (Berthelot, J. **1871**. 76; C. r. **73**. 448); $C + N + H = HCN$ (Gas) $= -14{,}1$, (flüss.) $= -8{,}4$, gelöst $CN + H = 27{,}3$ cal. (Berthelot, J. **1874**. 113; C. r. **78**. 1092). Verbrennungswärme +150500 cal., Bildungswärme —128360 cal., bezogen auf die von Favre und Silbermann zu 96960 bestimmte Verbrennungswärme des amorphen C (Thomsen, J. **1880**. 121; B. **1880**. 1392). Bildungswärme C (Diamant) + N + H = HCN als Gas = —29500 cal., flüss. = —23800 cal., gelöst = —23400 cal., CN + H = HCN als Gas + 7800 cal., flüss. + 13500 cal. (Berthelot, J. **1880**. 121; C. r. **91**. 82).

Brechungsindex Mascart (J. **1878**. 165; C. r. **86**. 321); von konz. HCN weit geringer als H_2O (Bussy und Binghet, J. **1864**. 62; A. ch. [4] **4**. 5); bei 19° für flüss. HCN vom SG. 0,697 = 1,264, für Na-Licht $\frac{n-1}{d} = 0{,}379$; $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = 0{,}238$ (Bleekrode, J. **1884**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339); für gasförmige bei 19° vom SG. 0,944 = 1,000451; $\frac{n-1}{d} = 0{,}368$; $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = 0{,}246$ (Bleekrode, J. **1885**. 284; Proc. R. Soc. **37**. 339). Weder HCN noch wässerige Blausäure drehen das polarisirte Licht (Bussy und Buignet, J. **1864**. 62; A. ch. [4] **4**. 5). Leitet die Elektricität so schlecht, dass HCN kaum als Säure zu betrachten ist (Ostwald, J. **1885**. 273; J. pr. [2] **32**. 300).

Löslichkeit. Löst sich in H_2O, Alk., Ae. in jedem Verhältniss.

Wärmeentwickelung beim Mischen mit H_2O.

Aeq. HCN	Aeq. H_2O	T.-Aenderung
1	1,0	8,50
1	1,5	9,00
1	2,0	9,25
1	2,5	9,25
1	3,0	9,75
1	3,5	8,25
1	4,0	7,75

Anfangstemperatur 14° (Bussy und Buignet, J. **1864**. 62; A. ch. [4] **4**. 4).

Kontraktion beim Mischen mit H_2O.

Aeq. HCN	Aeq. H_2O	Kontraktion $\frac{v-v_1}{v}$
1	1,0	0,0328
1	1,5	0,0541
1	2,0	0,0603
1	2,5	0,0611
1	3,0	0,0623
1	3,5	0,0535
1	4,0	0,0468

(Bussy und Buignet, J. **1864**. 62; A. ch. [4] **4**. 5). Bildet wahrscheinlich mehrere Hydrate ($HCN.H_2O$, S. —22°) (vergl. hierüber J. **1865**. 289; A. ch. [4] **17**. 103; A. **138**. 36).

Dampfspannung von Lösungen von HCN in H_2O.

Aeq. HCN	Aeq. H_2O	$\frac{F-f}{F}$
1	1,0	0,800
1	1,5	0,759
1	2,0	0,751
1	2,5	0,741
1	3,0	0,733
1	3,5	0,722
1	4,0	0,718

bei 13,25° (Bussy und Buignet, J. **1864**. 62; A. ch. [4] **4**. 5).

Gefrierpunkt von Mischungen mit H_2O Gautier (J. **1869**. 309; A. ch. [4] **17**. 103; B. **1869**. 161).

Neutralisationswärme $Na_2O + aq, aHCN + aq$ für a ½ = 1368, a 1 = 2766; a 2 = 2792 cal. Die Neutralisationswärme des HCN beträgt nur ein Fünftel derjenigen von HCl (J. Thomsen, J. **1869**. 113; P. A. **138**. 111; J. **1870**. 115). Es ist anzunehmen, dass in der Lsg. nur ein Fünftel der Säure mit Na verbunden ist (Ostwald, L. **2**. 187).

Neutralisationswärme 2HCN + 2NaOH.aq 5530 cal. (Thomsen, J. **1871**. 98).

Physiologische Eigenschaften. HCN ist eines der heftigsten Gifte, riecht betäubend und bewirkt in geringer Menge eingeathmet Husten, Schwindel und schliesslich den Tod. Die Giftigkeit nimmt mit der Verdünnung rasch ab. Die Nervenfasern der Nase werden sofort betäubt, so dass der Geruch erst wieder nach einiger Zeit wahrgenommen werden kann. Sobald man den Geruch von Blausäure wahrgenommen zu haben glaubt, soll man, ehe man weitere Geruchsversuche unternimmt, sich sofort an frische Luft begeben, um die Geruchsempfindlichkeit wieder zu gewinnen. Sowohl die katalytische Wirksamkeit des defibrinirten, mit H_2O verd. Blutes und der vegetabilischen Substanzen auf H_2O_2, als die gährungerregende Wirkung der Hefe werden schon durch kleine Mengen HCN geschwächt oder aufgehoben, kehren aber an der Luft mit dem Verdunsten der HCN wieder. Gleichzeitig ist auch die physiologische Thätigkeit dieser Gebilde paralysirt; Samen, die kurze Zeit in verd. HCN aufgeweicht waren, haben ihre Keimfähigkeit wenigstens für einige Zeit verloren (Schönbein, J. **1867**. 807; N. Rep. Pharm. **16**. 605). Die Einwirkung des Speichelferments auf Stärkemehl wird gehindert, Schimmelsporen werden durch HCN in der Sporenbildung nur so lange gehindert, bis alle HCN verdunstet ist (Schaer, J. **1870**. 906; Z. Biol. **6**. 467). HCN unterdrückt die Entwickelung des Fungus und der Fäulnissvibrionen (Crace Calvert, J. **1872**. 1005; Proc. R. Soc. **20**. 187, 191).

Wirkung auf den thierischen Organismus. Wahrscheinlich lähmt HCN im Blute die Blutkörperchen und bewirkt so den Tod durch Ersticken (Schönbein, J. **1867**. 807; N. Rep. Pharm. **16**. 605). HCN bewirkt bei der Einführung in den Organismus eine hellrothe Farbe des Venenblutes und bei Vergiftungen eine beträchtliche Erniedrigung der Körper-T., welche bei Kaninchen bei wiederholter und allmählicher Vergiftung und darauf folgender Erholung im Verlauf von je 43 bis 56 Min. von 38,1° auf 35,6 bis 35,1° sinkt (Zaleski, Hoppe-Seyler, J. **1867**. 806; Med.-chem. Unters. **1**. 258; Bl. [2] **9**. 149). Aehnliche Wirkungen auf den Blutfarbstoff (Braunfärbung, Spectrallinien etc.) wie HCN (oder H_2O_2) bewirken viele Reduktionsmittel mit H_2O_2 ($SnCl_2$, NH_4SH, citronensaures Eisen etc.), so dass HCN als reduzirende Substanz erscheint (Schönn, J. **1870**. 906). Nach einer andern Auffassung ist die Wirkung des HCN im Organismus eine katalytische, indem hierbei, analog wie bei der Wirkung von HCN bei zahlreichen chemischen Reaktionen (Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure bei Gegenwart von HCN etc.), zugleich Oxydationen und Reduktionen unter fortwährender Regeneration der Säure veranlasst werden (Wallach, B. **10**. 2120). Die Athembewegung hört bei Vergiftungen mit HCN vor der Herzthätigkeit auf

(Gréhant, C. r. **109**. 502). Als Gegengift benutzt man Einathmen von Cl-Gas oder Bleichkalk.

Chemisches Verhalten. HCN ist eine schwache Säure und röthet kaum Lackmus (vergl. Leitfähigkeit). Ihre Salze werden durch CO_2 der Luft theilweise zersetzt. Die vollkommen reine Säure ist beständig. Bei Gegenwart einer Spur NH_3 oder NH_4CN zersetzt sie sich aber unter Abscheidung von brauner Azulmsäure. Versetzt man HCN mit einer Spur HCl oder H_2SO_4, so wird sie haltbar (Liebig, A. **18**. 70; vgl. Bussy und Buignet, J. **1863**. 306). Zerfällt im glühenden Rohr in $(CN)_2$, H und N (Gay-Lussac, Deville und Troost, J. **1869**. 307; A. **126**. 184). Durch einen glühenden Fe-Draht entsteht C, H und N. Beim Hindurchschlagen elektrischer Funken tritt nur unvollständige Zersetzung ein, wenn überschüssiger H anwesend ist (Gay-Lussac l. c.). Flüss. HCN liefert bei der Elektrolyse $(CN)_2$, welches in der Säure gelöst bleibt, und H (Gay-Lussac, H. Davy, Gilb. **54**. 383). Verd. HCN wird durch den elektrischen Strom kaum zersetzt, konz. oder mit einem Tropfen H_2SO_4 versetzte Säure zerfällt dagegen in CO_2 und NH_3. Ameisensäure bildet sich nicht dabei (Schlagdenhauffen, J. **1863**. 305; J. ph. [3] **44**. 100). HCN verwandelt sich leicht, namentlich beim Kochen mit Basen oder Säuren, mit starken Säuren schon in der Kälte in ameisensaures Ammoniak. Verbrennt an der Luft mit bläulichrother Flamme zu CO_2 und N (Scheele l. c.). Verpufft mit O gemengt im Eudiometer (Ittner l. c.), wobei sich etwas HNO_3 bilden soll (Gay-Lussac l. c.). PbO_2 bildet Cyanblei, H_2O und $(CN)_2$ (Liebig, A. **25**. 3); MnO_2 absorbirt es (Gay-Lussac l. c.), ebenso CuO (Gay-Lussac l. c.), H_2O_2 bildet Oxamid (Altfield, J. **1863**. 355; Soc. [2] **1**. 94; A. **128**. 128). $KMnO_4$ ist auch angesäuert in der Kälte unwirksam, oxydirt in alkalischer Lsg. (Péan, J. **1858**. 584). Im Sonnenlichte und trocken bildet Cl festes Chlorcyan und HCl (Serullas, A. ch. **35**. 299; **38**. 370). In wässeriger Lsg. bildet sich hierbei gasförmiges Chlorcyan (Serullas l. c.; Ittner l. c.; Berthollet, A. ch. **1**. 35; Gay-Lussac, A. ch. **95**. 200; Gilb. **53**. 168). Beim Einleiten von Cl in eine alkoholische Lsg. von HCN entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $C_8H_{15}CN_2O_4$ (Bischoff, B. **1870**. 760; **1872**. 80). Einwirkung von Br (Bischoff l. c.). J ist ohne Einwirkung (Gay-Lussac, A. ch. **95**. 200; Bischoff l. c.). Bildet mit J etwas Jodcyan (E. v. Meyer, B. **20**. III. 704; J. pr. **36**. 292). Mit H über ein auf 110° erh. Platinschwarz geleitet, bildet sich Methylamin. Dem Platinschwarz entzieht H_2O llösl. Cyanplatinmethylamin, dieses verhindert durch seine Anhäufung im Platinschwarz die weitere Wirkung desselben (Debus, J. **1863**. 407; A. **128**. 200). Mit Zn und HCl bildet sich ebenfalls Methylamin (Mendicus, J. **1862**. 326; A. **121**. 129; Linnemann, J. **1868**. 680; A. **145**. 38). Verbindet sich mit trockenem HCl, HBr und HJ zu kryst. Additionsprodukten (Wichelhaus, B. **1870**. 3); mit konz. HCl bildet sich Formamid (Claisen und Matthews, B. **16**. 311; Berthold, J. **1862**. 232; A. **123**. 63). Zersetzt sich mit HJ bei Rothglut in CH_4 und NH_3 (Berthelot, J. **1867**. 347); mischt sich mit H_2SO_4 und verharzt nach einigen Tagen unter Entwickelung von CO_2 und SO_2. Einwirkung auf Eisessig Gautier (A. **150**. 188), auf Essigsäure Gautier (Bl. **42**. 142),

auf Chloral Bischoff und Pinner (B. **1872**. 113), Hagemann (B. **1872**. 151), auf Aceton Urech (A. **164**. 251). Bildet mit Methylaldehyd Glykolsäurenitril (L. Henry, B. **23**. [3] 385), verbindet sich mit unges. Aldehyden (G. Johanny, B. **23**. [3] 655; M. **11**. 399); mit Metallchloriden. Einwirkung auf alkoholische HCl Pinner, Klein (B. **11**. 1475), $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, Fe_2Cl_6, $HgCl_2$ Wöhler (J. **1850**. 356; A. **73**. 226), Klein (A. **74**. 85), Martius (A. **109**. 81).

Erkennung. Man versetzt die zu untersuchende Flüss. mit einer Lsg. von FeO und Fe_2O_3, hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenhydroxyden entsteht, erw. gelinde und übersättigt mit verd. HCl; bei Gegenwart von HCN entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. Bei einem Gehalt von 1 Thl. HCN auf 50000 Thle. H_2O wird diese Reaktion zweifelhaft (Link und Möckel, Fr. **17**. 456). Die auf HCN zu prüfende Flüss. versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (Liebig, A. **61**. 121) und einem Tropfen sehr verd. Natronlauge, um der Verflüchtigung von NH_4SCN vorzubeugen (Almen, Fr. **11**. 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand auf NH_4SCN. Diese Reaktion gelingt noch bei Verdünnung von 1 : 400000 (Link und Möckel l. c.).

Verwendung. HCN als Medikament ist ausser Gebrauch, aber HCN-haltige Präparate: Aqua amygdalarum amararum, Aqua laurocerasi, werden wegen des HCN-Gehaltes als Heilmittel verwendet.

Cyan und Sauerstoff.

CN bildet, wie die Halogene, mit H und O Körper, die sich wie Säuren verhalten. Man hat

Cl	HCl	HOCl
Chlor	Chlorwasserstoffsäure	Unterchlorige Säure
CN	HCN	HOCN
Cyan	Cyanwasserstoffsäure	Cyansäure

Es sind zwei isomere Cyansäuren möglich: O=C=NH Carbimid, Cyansäure, Isocyansäure, und N≡C—OH Normale Cyansäure. In letzterer erscheint (CN)— einwerthig, in ersterer =(CN)— dreiwerthig. Die beiden Säuren entsprechen zwei (bis jetzt noch nicht aus einander gehaltenen) Modifikationen der unterchlorigen Säure.

Cl—OH	$H—\overset{III}{Cl}=O$
Normale unterchlorige Säure	Isounterchlorige Säure
(CN)—OH	$H—(\overset{III}{CN})=O$
Normale Cyansäure	Isocyansäure

Es sind ausserdem polymere Produkte der Cyansäure bekannt, Cyamelid und Cyanursäure.

Cyansäure.

Gewöhnliche Cyansäure, Isocyansäure, Carbonimid, Carbimid.

HNCO; O=C=NH; MG. 42,94; 100 Thle. enthalten 27,88 C, 37,17 O, 32,63 N, 2,32 H.

Die freie Cyansäure von der Konstitutionsformel O : C : NH ist richtiger mit Isocyansäure zu bezeichnen. Von dieser Säure leiten sich die Salze (Cyanate) ab.

Geschichtliches. HNCO wurde 1822 von Wöhler mit Bestimmtheit nachgewiesen und genauer untersucht, nachdem sie schon 1818 von Vauquelin beobachtet worden war. Später betheiligte sich Liebig (in Gemeischaft mit Wöhler) an den Untersuchungen (Gilb. **71**. 95; **73**. 157; P. A. **1**. 117; **5**. 385; A. **45**. 351; Schw. **48**. 376; P. A. **15**. 561, 619; **20**. 369; Mag. Pharm. **33**. 137).

Bildung und Darstellung. Wird erhalten durch Dest. von Cyanursäure (s. d.), sowie durch Zersetzung der cyansauren Salze. Das K-Salz KNCO entsteht beim Einleiten von CN-Gas in Lsg. von KOH neben KCN, ebenso beim Erhitzen von K_2CO_3 in CN-Gas; ferner bei der Elektrolyse von KCN (Kolbe, A. **64**. 237). Möglichst trockene Cyanursäure wird im CO_2-Strom bei möglichst langsam gesteigerter, zuletzt aber so hoher Hitze aus einem knieförmig gebogenen Rohr dest., dass die Masse eben zu glühen beginnt (Baeyer, A. **114**. 165). Die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage durch eine Kältemischung zu einer nicht ganz klaren Flüss. verdichtet. Zur Darstellung der Cyanate kann man von KCN ausgehen, besser aber wird entwässertes gelbes Blutlaugensalz mit K_2CO_3 geschmolzen und in die Schmelze Mennige eingetragen (Clemm, A. **46**. 382). Der geschmolzenen Masse entzieht man mit heissem Alk. KNCO, dunstet ab und trocknet im Vakuum (Liebig, A. **41**. 289). Wöhler schmilzt $K_4Fe(CN)_6$ mit MnO_2.

Eigenschaften. Farblose Flüss., stets mit Flocken ihres Umwandlungsproduktes, des Cyamelids erfüllt, riecht stechend, durchdringend, der Essigsäure ähnlich ist, sehr flüchtig. Der Dampf ist nicht entzündlich, er reizt die Augen zu Thränen, die Flüss. erzeugt auf der Haut schmerzende Blasen. SG. der flüss. HNCO bei 0° 1,140, bei —20° 1,1558; D. bei 440° 1,50, berechnet 1,49 (Troost und Hautefeuille, J. **1868**. 314). Bei der Umwandlung von HNCO in Cyamelid entwickelt 1 g 410 cal. (Troost und Hautefeuille, J. **1869**. 99). Verbrennungswärme. 1 g HNCO entwickelt 2290 cal. (Troost und Hautefeuille, J. **1869**. 101). Die Umwandlung in das polymere Cyamelid erfolgt bei 0° ruhig. Bei gewöhnlicher T. vollzieht sich dieser Prozess unter explosionsartigem Aufwallen (Wöhler; Liebig); lösl. in Eiswasser. Die Lsg. ist bei grosser Verdünnung beständig, zersetzt sich aber oberhalb 0° unter Aufbrausen in H_2O und CO_2, bildet mit HCl ein Additionsprodukt, analog NH_3, als dessen Substitutionsprodukt HNCO zu betrachten ist. HNCO + HCl = CONH.HCl,

Flüss., die sich mit H_2O in CO_2 und NH_4Cl zersetzt, aber beim Erhitzen für sich HCl und Cyamelid bildet. In den Salzen von HNCO ist Metall an N gebunden. Sie können (ausgenommen das NH_3-Salz) auf dunkle Rothglut erh. werden, ohne sich zu zersetzen. Beim Kochen mit H_2O zerfallen sie in NH_3 und Karbonat. Das NH_3-Salz zerfällt jedoch nach: $CONH.NH_3 = CO(NH_2)_2$ in Harnstoff (Harnstoffsynthese von Wöhler 1828).

Normale Cyansäure.

Die freie normale Cyansäure CN—OH ist weder für sich noch in Salzen bekannt, doch existiren deren Ester N⋮C.OR′, die Cyanätholine, als wohlcharakterisirte und sehr beständige Derivate. Sie entstehen durch Einwirkung von CNCl auf Natriumalkoholate (Cloëz, A. **102.** 355; Hofmann, B. **3.** 27).

Polymerisationsprodukte der Cyansäure.

Cyamelid, Unlösliche Cyansäure $(HNCO)_n$. Polymerisationsprodukt von HNCO, in welches diese von selbst übergeht. Bildet sich auch aus KNCO und Oxalsäure (Liebig, Wöhler, B. J. **11.** 86). Weisses, amorphes Pulver, MG. unbekannt, unlösl. in H_2O, verwandelt sich bei der Dest. wieder in HNCO; lösl. in Kalilauge; die Lsg. gibt beim Eindampfen KNCO.

Cyanursäure, Isocyanursäure, Trikarbonimid, Triuret $H_3N_3C_3O_3.2H_2O$; $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>NH.2H_2O$ (?); MG. 128,82; Zusammensetzung wie HNCO. Diese Säure entspricht ihrem Verhalten nach der Isocyansäure und sollte daher richtiger Isocyanursäure heissen.

Geschichtliches. Wurde zuerst von Scheele unter den Destillationsprodukten der Harnsäure aufgefunden. Serullas stellte sie 1827 durch Zersetzung von $(CNCl)_3$ durch H_2O dar. Wöhler erhielt sie aus Harnstoff und erkannte die Identität der Säuren verschiedenen Ursprunges. Liebig, der sich später an den Untersuchungen betheiligte, erhielt sie aus Melam, Melamin etc. (Scheele, Opusc. **2.** 77; Serullas, A. ch. **38.** 379; Wöhler; Liebig, P. A. **15.** 622; **62.** 241; **20.** 369; A. **10.** 1; **15.** 619; **26.** 121, 145).

Bildung und Darstellung. Entsteht aus $(CNCl)_3$ und H_2O (Serullas l. c.); beim Erhitzen von Harnsäure (Scheele), Harnstoff (Wöhler) oder den Säureverbindungen des Harnstoffs (de Vry, A. **61.** 249; Pelouze, A. **44.** 106; P. A. [2] **68.** 324); bildet sich aus Melam, Melamin etc. durch Säuren (Liebig l. c.) und durch Polymerisation von HNCO. Man erh. Harnstoff so lange vorsichtig über seinen S., als noch NH_3 entweicht (Wöhler). Der Rückstand wird durch Aufnehmen in verd. Kalilauge unter Zusatz von NaClO und Fällen mit HCl, oder durch Aufnehmen in konz. H_2SO_4 unter Zusatz von wenig HNO_3 und Fällen mit H_2O gereinigt.

Eigenschaften. Monokline Säulen mit 2 Mol. H_2O aus H_2O kryst. (Schabus, J. **1854**. 375; Keferstein, J. **1856**. 436). Kryst. aus konz. HCl oder H_2SO_4 in H_2O-freien Quadratoctaëdern (Wöhler). Die H_2O-haltigen Kryst. verwittern an der Luft. Schwerlösl. in kaltem H_2O, lösl. in heissem Alk. SG. bei 0° 1,768, bei 19° 2,500, bei 24° 2,228, bei 48° 1,725 (Troost und Hautefeuille, J. **1869**. 99), 1,722 bis 1,735 (Schröder, B. **13**. 1072). Verbrennungswärme: 1 g entwickelt 1940 cal. (Troost und Hautefeuille, J. **1869**. 101), zerfällt bei der Dest. in HNCO. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und NH_3. Bildet mit PCl_5 $(CNCl)_3$. Cyanursäure ist dreibasisch, bildet aber vorzugsweise Salze mit 1 und 2 Aeq. Metall, bildet ein schwerlösl. Na-Salz, woran die Säure leicht zu erkennen ist (Hofmann, B. **3**. 770). Beim Vermischen einer Lsg. von Cyanursäure in sehr verd. NH_3 entsteht in der Wärme ein amethystfarbener Niederschlag (Wöhler).

Cyan und die Halogene.

CN verbindet sich mit den Halogenen zu Chlorcyan CNCl, Bromcyan CNBr, Jodcyan CNJ. Diese Körper polymerisiren leicht und bilden Cyanurchlorid $(CNCl)_3$, Cyanurbromid $(CNBr)_3$, Cyanurjodid $(CNJ)_3$.

Chlorcyan.

Gasförmiges Cyanchlorid.

CNCl; N≡C—Cl; MG. 61,35; 100 Thle. enthalten 19,51 C, 22,84 N, 57,65 Cl.

Geschichtliches. Wurde von Berthollet 1787 durch Einwirkung von Cl auf HCN erhalten, jedoch für „oxygenirte Blausäure" gehalten. Serullas (B. J. **8**. 89; **12**. 79) erhielt es dann aus Cl und $Hg(CN)_2$. Seine Zusammensetzung erkannte zuerst Gay-Lussac 1815 richtig (A. ch. **95**. 200); 1847 beschrieb Wurtz ein sogen. flüss. Cyanchlorid, welches das doppelte MG. besitzen sollte. Salet (Bl. [2] **4**. 105) untersuchte und identifizirte es mit CNCl.

Darstellung. Eine ges. Lsg. von $Hg(CN)_2$ in H_2O, die mit etwas festem $Hg(CN)_2$ versetzt ist, wird mit Cl ges. und im verschlossenen Gefäss im Dunkeln aufbewahrt, bis alles Cl absorbirt und alles gebildete $HgCl_2$ gelöst ist. Ueberschüssiges Cl wird durch Schütteln mit Hg entfernt. CNCl wird hierauf durch Erhitzen übergetrieben und in einer Kältemischung verdichtet (Wöhler, A. **73**. 220). Hierbei ist wegen manchmal eintretender Explosionen Vorsicht geboten! (Weith, B. **7**. 1745). Nach Gautier (A. **141**. 122) stellt man CNCl dar, indem man Cl in eine Lsg. von 1 Thl. HCN in 4 Thle. H_2O einleitet. Die Mischung befindet sich in einem durch Kältemischnng gekühlten Kolben am Rückflusskühler. Das gebildete CNCl wird nach Zusatz von HgO und trockenem $CaCl_2$ (Abhaltung von H_2O) abdest.

Eigenschaften. Gasförmig, leicht kondensirbar, von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch. Erstarrt bei —5 bis —6°. Sied. +15,5° (Wurtz, A. **79**. 284; Wurtz, Salet, A. **136**. 144), erstarrt bei —7°, Sied. 12,66° (Regnault, J. **1863**. 70), verdichtet sich bei gewöhnlicher T. unter einem Druck von 4 Atm. Dampfspannung:

—30	68,3 mm Hg	+10	681,92 mm Hg	50	2719,29 mm Hg
20	148,21 „	20	1001,87 „	60	3664,24 „
10	270,51 „	30	1427,43 „	70	4873,19 „
0	444,11 „	40	1987,96 „		

Die Konstanten der Formel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ sind $a = 6,7987932$, $b = -4,5779773$, $c = -0,3863952$, $\log \alpha = 0,9983260$, $\log \beta = 0,9762571 - 1$; $t = T + 30$ (Regnault, J. **1863**. 65, 67). SG. 2,215. 1 Vol. enthält somit 0,5 Vol. CN und 0,5 Vol. Cl. D. 2,13, Luft = 1 (Salet l. c.). SG. 30,76 (H = 1), Bildungswärme C + N + Cl = CNCl (Gas) —23,1 Cal., flüss. = —14,3 Cal., CN + Cl = CNCl (Gas) +17,9 Cal. (Berthelot, J. **1871**. 79; **1874**. 114). CNCl wandelt sich selbst bei längerem Aufbewahren nicht in das trimolekulare Cyanurchlorid um. Enthält es jedoch Spuren von Cl, so polymerisirt es sich rasch. Lösl. in H_2O. Lsg. durch $AgNO_3$ nicht fällbar. Es löst 1 Vol. H_2O 25, 1 Vol. Alk. 100, 1 Vol. Ae. 50 Vol. CNCl. Die Lsg. in Alk. ist leicht zersetzlich. Es bildet mit KOH KCl und KNCO, mit $NaOC_2H_5$ den Ester $CNOC_2H_5$ (Cyanätholin), mit NH_3 NH_4Cl und $CNNH_2$ (Cyanamid), reagirt nicht mit $NH_2OH.HCl$, $CO(NH_2)_2$ CHJ_3, Oxaminsaurem Ammoniak, Oxamid PH_4J (Traube, B. **18**. 462), bildet mit Metallchloriden additionelle Verbindungen (Martius, A. **109**. 79), so $BCl_3.CNCl$, $TiCl_4.CNCl$. Dieselben werden durch H_2O heftig zersetzt unter Abscheidung von CNCl und weiterer Zersetzung in HCl und Metallhydroxyd. $TiCl_4.CNCl$ bildet mit NH_3 eine dunkelorange Verbindung (Wöhler, A. **73**. 220).

Cyanurchlorid.

Festes Chlorcyan.

$(CNCl)_3$; MG. 184,05; Procent. Zusammensetzung wie CNCl.

Wurde zuerst 1827 von Serullas durch Einwirkung von Cl im Sonnenlicht auf HCN oder feuchtes $Hg(CN)_2$ erhalten, und später von Liebig und Wöhler näher untersucht (Serullas, A. ch. **35**. 291, 337; **38**. 370; P. A. **11**. 87; **14**. 443; Liebig und Wöhler, P. A. **20**. 369; **34**. 604). Bildet sich durch Polymerisation von etwas Cl-haltigem CNCl (reines CNCl polymerisirt sich nicht), bildet sich durch Einwirkung von PCl_5 auf Cyanursäure (Beilstein, A. **116**. 357). Wird dargestellt aus HCN nach Serullas (Verbesserung dieser Methode siehe Klason, J. pr. [2] **34**; 154; Fries, B. **19**. 2056).

Monokline Kryst. (Fock, B. **19**. 2063), von heftigem, an Mäuseexkremente erinnerndem Geruch, sehr giftig. S. 145° (Gauthier, A. **141**. 124), Sied. 190° (Serullas), D. 6,35 (Bineau, B. J. **19**. 195). Wird von H_2O oder Alkali in Cyansäure verwandelt, bildet mit NH_3 Melamin (s. d.), mit KSH Trithiocyanursäure (s. d.).

Bromcyan.

Cyanbromid.

CNBr; N≡C.Br; MG. 105,73 (Stas); 100 Thle. enthalten 11,32 C, 13,25 N, 75,43 Br.

Geschichtliches. Wurde zuerst von Serullas 1827 aus $Hg(CN)_2$ erhalten (A. ch. **34**. 100; **35**. 294, 345; P. A. **9**. 338). Später stellte es Langlois (Spl. **1**. 383; A. ch. [3] **61**. 482) aus KCN dar. Mit seiem chemischen Verhalten beschäftigte sich Löwig (Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg **1829**. 69). In neuerer Zeit untersuchte es Mulder (R. **4**. 151; **5**. 65, 85).

Darstellung. Wird erhalten durch Zusatz von Br zu abgekühltem $Hg(CN)_2$, Dest. des CNBr und Verdichtung in einer mit Eis gekühlten Vorlage (Serullas), oder man lässt auf 0° gekühltes Br zu einer 50%igen KCN-Lsg. tropfen und verfährt wie vorher (Langlois). Auch aus HCN entsteht mit Br CNBr (Serullas).

Eigenschaften. Fester Körper von grosser Flüchtigkeit, enorm giftig, verdampft schon bei gewöhnlicher T. in hohem Grade. Der Dampf riecht stechend und greift die Augen an. S. 4° (Löwig), 16° (Serullas), 52° (Mulder); Sied. 40° (Bineau), 61,3° bei 750 mm (Mulder); sublimirt auf 65° erh. in durchsichtigen Prismen, die sich bald in Würfel verwandeln (Langlois); llösl. in H_2O und Alk. Bildungswärme $C + N + Br = -37$ Cal. (fest), -40 Cal. (gelöst); $CN + Br = +4$ Cal. (CNBr fest) (Berthelot, C. r. **73**. 448; J. **1871**. 80). SG. 3,607 (Luft = 1), 53 (H = 1). Völlig reines CNBr polymerisirt sich nicht. Versetzt man aber die Ae.-Lsg. mit Br, so fällt Cyanurbromid aus (s. d.) (Ponomarew, B. **18**. 3261); soll sich auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140° polymerisiren (Eghis, Z. [2] **5**. 376); zersetzt sich mit H_2O im zugeschmolzenen Rohr bei 280°, in CO_2 und NH_4Br mit Alk. in Urethan, CO_2, NH_4Br u. a. (Mulder), zerfällt mit KOH in CNCl, liefert mit NH_3 Cyanamid und NH_4Br.

Cyanurbromid.

Festes Bromcyan, festes Cyanbromid.

$(CNBr)_3$; MG. 317,19.

Von Serullas zuerst erhalten durch Einwirkung von Br auf H_2O-freie HCN (A. ch. **38**. 374; P. A. **14**. 446; Ponomarew, B. **18**. 3261). Entsteht nach Eghis (B. **2**. 149) beim Erhitzen von CNBr für sich oder seiner ätherischen Lsg. Völlig reines CNBr polymerisirt sich ebensowenig wie reines CNCl; wohl aber wird $(CNBr)_3$ durch Zusatz von Br gebildet (Ponomarew); verbesserte Darstellung siehe Merz, Weith (B. **16**. 2894). Weisses, amorphes Pulver, sehr giftig. S. über 300°. In seinen Reaktionen $(CNCl)_3$ ähnlich.

Jodcyan.

Cyanjodid.

CNJ; N≡C.J; MG. 152,51; 100 Thle. enthalten 7,85 C, 9,19 N, 82,96 J.

Geschichtliches. Wurde von Davy 1816 entdeckt und von Wöhler, Liebig und Linnemann näher untersucht.

Vorkommen, Bildung, Darstellung. Findet sich im käuflichen J (J. **1847/48**. 380; **1849**. 251; **1871**. 224). Wird aus $Hg(CN)_2$ und J durch Sublimation erhalten (Davy, Gilb. **54**. 384), ferner durch Erwärmen von AgCN mit J (Wöhler, Gilb. **69**. 281); durch Lsg. von J in einer konz. Lsg. von KCN (Liebig). Zur Darstellung übergiesst man 1 Thl. trockenes, zerriebenes $Hg(CN)_2$ mit einer Lsg. von 2 Thln. J in absolutem Ae., worauf die Umsetzung sofort unter Erhitzung der Flüss. erfolgt. Das ätherische Filtr. wird von HgJ_2 entfernt und verdampft, das hinterbleibende CNJ durch Umkrystallisiren aus Ae. gereinigt (Linnemann, A. **120**. 36; Seubert, Pollard, B. **23**. 1063).

Eigenschaften. Lange, farblose Nadeln, oft zu einer voluminösen Wolle verwebt (Wöhler), kryst. aus Ae. oder absolutem Alk. in kleinen, vierseitigen Tafeln (Herzog, J. **1850**. 354); sehr flüchtig, sehr giftig! riecht stechend und greift die Augen energisch an. S. 146,5°, lösl. in H_2O, leichter lösl. in Alk., llösl. in Ae. Die Lsgn. färben sich am Lichte braun. Bildungswärme $C + N + J = -23{,}1$ Cal., $CN + J = -17{,}9$ Cal. (Berthelot, J. **1871**. 79; **1874**. 114; A. ch. [5] 5. 433). Wird von den meisten Säuren, auch Cl-Wasser, ohne Zersetzung gelöst, konz. H_2SO_4 und HCl zersetzen es erst in höherer T. Bildet mit KOH KCN und KJO_3, ferner vielleicht KJ und KNCO. Die Lsgn. werden durch $AgNO_3$ nicht gefällt (Wöhler, B. J. **2**. 75; Serullas, B. J. 5. 66). Liefert mit Zn zuerst $Zn(CN)_2$, dann ZnJ_2 (Calmels, Bl. **43**. 82), mit $Zn(C_2H_5)_2$ C_2H_5J und $Zn(CN)_2$, mit $Al(C_2H_5)_3$ AlJ_3 und C_2H_5CN (Calmels); wird durch H_2S zu HJ und HCN reduzirt; ebenso durch Alkalisulfite (Strecker, A. **148**. 95), HJ wirkt unter Bildung von J und HCN, bei überschüssiger HCN ist die Reaktion jedoch umkehrbar (E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**. 298). Durch wenig H_2S, SO_2 wird J abgeschieden. Auf das Verhalten von CNJ zu $Na_2S_2O_3$ gründet sich eine Methode der quantitativen Bestimmung des Gehaltes an CNJ in käuflichem J (Meineke, Fr. **2**. 157. 168). CNJ bildet mit KJ eine additionelle, zersetzliche Verbindung KJ.4CNJ (Langlois, A. ch. [3] **60**. 220).

Cyanurjodid $(CNJ)_3$; MG. 457,53; Prozent. Zusammensetzung wie CNJ, bildet sich aus $(CNCl)_3$ durch HJ (Klason, J. pr. [2] **34**. 157). Braunes, unlösl. Pulver, zerfällt oberhalb 200° in Paracyan und J, mit H_2O bei 125° in HJ und Cyanursäure.

Cyan und Schwefel.

Folgende Verbindungen von CN mit S sind hier angeführt: Cyansulfid, Thiocyansäureanhydrid $(CN)_2S$; Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyansäure HSCN; Disulfocyansäure, Dithiocyansäure $(HSCN)_2$; Trithiocyanursäure $(HSCN)_3$; Persulfocyansäure, Perthiocyansäure, Xanthanwasserstoff $H_2C_2N_2S_3$; Perthiocyan, Pseudoschwefelcyan $HC_3N_3S_3$; Flaveanwasserstoff $(CN)_2.H_2S$; Rubeanwasserstoff $(CN)_2.2H_2S$.

Cyansulfid.

Thiocyansäureanhydrid.

$(CN)_2S$; (CN)—S—(CN); MG. 83,94; 100 Thle. enthalten 28,52 C, 33,38 N, 38,10 S.

$(CN)_2S$ wurde zuerst von Lassaigne aus $Hg(CN)_2$ und SCl_2 erhalten (A. ch. **39**. 197). Linnemann bestätigte diese Versuche und lehrte ein einfacheres Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung (A. **120**. 36).

Bildet sich aus SCl_2 und $Hg(CN)_2$ (Lasseigne), ferner aus AgSCN und CNJ (Linnemann). Zur Darstellung wird AgSCN mit einer äquivalenten Lsg. von CNJ übergossen, nach einigem Stehen zur Trockene verdunstet, und dann entweder sublimirt, oder mit CS_2 ausgezogen (Linnemann).

Wasserklare, rhombische Tafeln oder längere, dünne Blättchen; S. 60°; verflüchtigt sich langsam an der Luft, sublimirt bei 30 bis 40° in dünnen, stark lichtbrechenden Blättchen. Entzündlich, verbrennt mit CN-Flamme, riecht ähnlich CNJ, llösl. in H_2O, Alk., Ae., CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 (Schneider, J. pr. [2] **31**. 197), zersetzt sich, über seinen S. erh., besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Die Lsgn. in H_2O zersetzen sich sehr bald. Konz. H_2SO_4 löst es in der Kälte unzersetzt, die Lsg. zersetzt sich auf Zusatz von H_2O. Ebenso wirken HCl und HNO_3. Macht J aus KJ, HCN aus KCN frei. Bildet mit K KCN und KSCN, mit alkoholischem KOH KNCO und KSCN, beim Schmelzen mit KOH, K_2CO_3 K_2S, KSCN und NH_3, bildet mit H_2S oder H HCN und HSCN, mit K_2S die entsprechenden K-Salze. Mit NH_3 entsteht das Additionsprodukt $(CN)_2S.2NH_3$ (Linnemann).

Rhodanwasserstoff.

Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyansäure, Sulfocyansäure, Schwefelblausäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure.

HSCN; N≡C—S—H; MG. 58,96; 100 Thle. enthalten 20,30 C, 23,76 N, 54,24 S, 1,70 H.

Geschichtliches. Die erste Beobachtung von HSCN wurde 1798 von Buchholz gemacht, aber erst Porret (Phil. Trans. **1814**.

527; Gilb. **53**. 184) lehrte ihre Darstellung, indem er sie aus Berlinerblau durch K_2S erhielt. Ihre Zusammensetzung wurde 1820 von Berzelius ermittelt (Schw. **31**. 42).

Vorkommen. Findet sich im Harn des Menschen, von Pferden, Hunden, Rindern etc., ferner in kleineren Mengen in Verbindungen, deren Bildung im Speichel erfolgt (Gscheidlen, J. **1877**. 1001), dann im Senfsamen als Allylrhodanid.

Bildung und Darstellung. Rhodansalze bilden sich 1. aus den HCN-Salzen durch Addition von S, sowohl beim Schmelzen, wie in H_2O-Lsg. (Porret, Gilb. **53**. 184; Berzelius, B. J. **1**. 48). — 2. Aus HCN durch $(NH_4)_2S_2$ (Liebig, A. **61**. 126). — 3. Durch Erhitzen von CS_2 mit NH_3 (Zeise, A. **47**. 36) oder mit $NaNH_2$ (Beilstein und Geuther, A. **108**. 92). — 4. Aus $(CN)_2$ und K_2S_2 (Wöhler, P. A. **3**. 181). — 5. Bei der Elektrolyse von NH_4SH unter Anwendung von Gaskohleelektroden (Millot, Bl. **46**. 246).

Freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man aus dem Hg-Salz durch H_2S (Wöhler, Gilb. **69**. 271; Hermes, Z. **1866**. 417) oder durch Konzentriren einer 10%igen wässerigen Lsg. im Vakuum bei 40° und Abkühlen der durch $CaCl_2$ getrockneten Dämpfe in einem Kältegemisch (Klason, J. pr. [2] **35**. 403). Eine wässerige Lsg. wird durch Dest. von $Ba(SCN)_2$ mit verd. H_2SO_4 oder von KSCN mit HCl bei höchstens 40 mm Hg Druck dargestellt (Klason).

Eigenschaften. Farblose Flüss. von stechendem, an konz. $C_2H_4O_2$ erinnerndem Geruch und grosser Flüchtigkeit. Erstarrt bei —12,5° zu sechsseitigen Säulen (Vogel, Schw. **23**. 15). Die konz. Säure soll nach Vogel (l. c.) bei 102,5°, nach Artus (J. pr. **8**. 253) bei 85° sieden. Ist mit Wasserdämpfen zum Theil flüchtig. Das höchste SG. der wässerigen Säure ist 1,022 (Porret l. c.), doch fand Hermes (l. c.) das SG. einer Lsg. von 12,7% HSCN zu 1,040 bei 17°. HSCN gehört zu Folge ihres Leitvermögens zu den stärksten Säuren und kommt in ihrer elektrischen Leitfähigkeit HCl, HBr und HJ ganz nahe (Ostwald, J. pr. [2] **32**. 305). Reine HSCN ist nur in einer Kältemischung beständig, aus dieser herausgenommen verwandelt sie sich nach wenigen Minuten unter starker Erhitzung in einen gelben, amorphen Körper (Persulfocyansäure, siehe diese) (Klason, J. pr. [2] **35**. 403). Eine wässerige 5%ige Lsg. von HSCN ist jedoch beständig und wird bei noch weiterer Verdünnung selbst von Mineralsäuren kaum verändert. Eine wässerige 10%ige Lsg. riecht stechend, bildet mit NH_3 Nebel und zerfällt bei Abwesenheit von Säuren in HCN und $H_2C_2N_2S_3$ (Persulfocyansäure); durch grössere Mengen von Säure werden COS, NH_3, Dithiokarbaminsäure, CO_2, HCOOH, $C_2H_4N_2S_3$ und $C_2H_4N_2S_4$ gebildet (Klason, J. pr. [2] **36**. 59). Organische Säuren zersetzen HSCN oder KSCN und NH_4SCN in COS und die entsprechenden Säurenitrile oder -amide (Kekulé, B. **6**. 113), doch lassen sich auch Zwischenprodukte fassen (Nencki, Leppert, B. **6**. 903). H_2S spaltet HSCN in NH_3 und CS_2; bei der Reduktion mit Zn und HCl werden $(CH_2S)_3$ (Trithioformaldehyd), NH_3, NH_2CH_3 und H_2S gebildet (Hofmann, B. **1**. 179; Sestini und Funaro, G. **12**. 184).

Erkennung. Die in H_2O lösl. Salze von HSCN liefern mit Fe_2O_3-Salzen eine blutrothe Färbung durch Bildung von $Fe(SCN)_3$. Die Lsg. von HSCN oder KSCN färbt sich mit wenigen Tropfen $CuSO_4$ smaragdgrün (Colasanti, G. **18.** 398; **20.** 303, 307).

Verbindungen und Derivate. Bildet als eine Säure mit Metallen Rhodanmetalle, ferner mit Alk. salzartige Additionsprodukte, z. B. $HSCN.2CH_4O$, $HSCN.2C_2H_6O$ etc. (Klason, J. pr. [2] **35.** 407), ebenso verbindet sie sich mit Ae. zu $HSCN.C_4H_{10}O$. Mit Hydroxylamin, den organischen Basen und Harnstoffen entstehen substituirte NH_3-Salze, z. B. $HSCN.NH_2OH$, $HSCN.NH_2C_2H_5$ (Hofmann, B. **5.** 245), $HSCN.CH_5N_3$ Guanidinrhodanid (Volhard, J. pr. [2] **9.** 15).

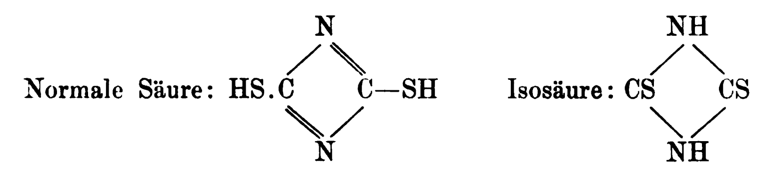
Die Alkylderivate der Thiocyansäure bilden zwei isomere Reihen: 1. die normalen Ester, welche den Salzen entsprechend das Alkoholradikal an S gebunden enthalten, wie $NCSC_2H_5$; 2. die sogen. Senföle, deren Alkyl an N steht, z. B. $SCNC_3H_5$ Allylsenföl (Hofmann, B. **1.** 177).

Disulfocyansäure.

Dithiocyansäure.

$(HSCN)_2$; MG. 117,92; 100 Thle. enthalten 20,30 C, 23,76 N, 54,24 S, 1,70 H.

Diese Säure wurde schon von Völckel (siehe Persulfocyansäure) beobachtet, aber erst von Fleischer als solche erkannt (A. **179.** 204). In neuester Zeit hat Klason sie weiter untersucht (J. pr. [2] **38.** 383) und gefunden, dass sie in zwei Modifikationen existirt, je nachdem die H-Atome an S oder N gebunden sind:



Die normale Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Ihre Salze entstehen neben denen der normalen Persulfocyansäure (s. d.) beim Behandeln der Isopersulfocyansäure mit Alkalien und viel H_2O (Klason).

Die Isosäure entsteht neben Isopersulfocyansäure bei der Zersetzung von $CNSH-NH_3$ durch HCl (Klason). Sie wird dargestellt durch Behandeln von Isopersulfocyansäure mit einer möglichst konz., kalten Lsg. von KOH (Fleischer). Die freie Säure wird als gelbliche, weiche, allmählich erhärtende Masse gefällt; aus heissem H_2O kryst. sie in kleinen kugelförmigen Aggregaten, in kaltem ist sie sehr schwerlösl., leicht in Alk. Beim Erhitzen der wässerigen oder alkoholischen Lsg. dissociirt sie und zeigt die Rhodanreaktion, während die kalt bereiteten Lsgn. diese Erscheinung nicht zeigen. Die Säure ist zweibasisch und liefert gut charakterisirte Salze und Ester (siehe auch Parenti, G. **20.** 179). Ein NH_3-Salz existirt nicht.

Trithiocyanursäure.

$(HSCN)_3$; MG. 176,88; 100 Thle. enthalten 20,30 C, 23,76 N, 54,24 S, 1,70 H.

Diese Säure steht zur Rhodanwasserstoffsäure in demselben Verhältniss, wie die Cyanursäure zur Cyansäure. Sie wurde von A. W. Hofmann entdeckt. $(HSCN)_3$ bildet sich aus Cyanurchlorid und Na_2S (Hofmann, B. **18.** 2201); nach derselben Reaktion entstehen bei Ersetzung von Na_2S durch Mercaptide die Ester der Säure. Zur Darstellung erw. man 1 Mol. $(CNCl)_3$ mit 4 Mol. KSH (Klason, J. pr. [2] **33.** 116). Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auch in der Siedhitze nur schwerlösl. und kryst. in gelben Nadeln, die bei 200° beständig sind. Bei höherer T. zersetzt sich $(HSCN)_3$ ähnlich $(HOCN)_3$, doch nicht so glatt. Es bildet sich nur wenig HSCN, daneben CS_2 und NH_3, als Rückstand bleibt Melen $(C_6H_6N_{10})$. HCl bei 200°, HNO_3 beim Erwärmen, kalte alkalisehe $KMnO_4$-Lsg. bilden $(HOCN)_3$. $(HSCN)_3$ ist dreibasisch und bildet alle drei Reihen von Salzen. Von Estern sind nur die neutralen bekannt.

Persulfocyansäure.

Perthiocyansäure, Xanthanwasserstoffsäure, Geschwefelte Schwefelblausäure, Ueberschwefelblausäure.

$H_2C_2N_2S_3$; MG. 149,90; 100 Thle. enthalten 15,97 C, 1,34 H, 18,69 N, 64,0 S.

Geschichtliches. $H_2C_2N_2S_3$ wurde von Wöhler als Zersetzungsprodukt von HSCN entdeckt (Wöhler, Gilb. **69.** 271) und dann von Liebig (A. **43.** 96), Woskreusky, Völckel (A. **43.** 74; P. A. **58.** 138; **61.** 149; **62.** 150) näher untersucht. Die Namen geschwefelte Schwefelblausäure, Ueberschwefelblausäure rühren von Wöhler her, während Berzelius Xanthanwasserstoffsäure, der gelben Farbe wegen, vorschlug. In neuerer Zeit wurde die Säure von L. Glutz (A. **154.** 39, 44, 48; J. pr. [2] **1.** 236, 241) und Klason (J. pr. [2] **38.** 368) näher untersucht. Nach Klason existirt $H_2C_2N_2S_3$ in zwei (tautomeren, desmotropen) Modifikationen, normale und Isopersulfocyansäure.

Bildung. Isopersulfocyansäure

$$\begin{array}{l} CS-NH \\ | \qquad\quad \rangle S \\ NH-CS \end{array}$$

entsteht neben Disulfocyansäure aus freiem HSCN, ferner aus Rhodansalzen durch konz. Säuren (Wöhler, Gilb. **69.** 271; Liebig, A. **10.** 8; Klason, J. pr. [2] **38.** 368).

Darstellung. Die Lsg. von 1 kg NH_4SCN in 650 ccm H_2O wird mit 1 l HCl (35 bis 40%) versetzt und einige Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene Gemenge wird in heisser Essigsäure (60%ig) gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich Isopersulfocyansäure aus, während Disulfocyansäure gelöst bleibt (Klason, Lutz, Völckel, Hermes, Z. **1866.** 417).

Eigenschaften. Goldglänzende, dünne Nadeln; schwerlösl. in H_2O, Alk., Ae., leichter in verd. Essigsäure, geruch- und geschmacklos, nicht flüchtig. Unzersetzt lösl. in konz. H_2SO_4, wird aus der Lsg. durch H_2O abgeschieden. Entwickelt beim Kochen mit H_2SO_4 SO_2, wird selbst durch konz. HCl beim Kochen nur wenig verändert unter Bildung von CO_2, H_2S, S und NH_3. Cl wirkt erst beim Erwärmen unter Bildung von SCl_2, CNCl, HCl und einem braunrothen Körper. J ist ohne Einwirkung (vergl. A. Fleischer, B. **4**. 190). Durch Reduktionsmittel (Sn + HCl, P und HJ) werden Thioharnstoff und CS_2 gebildet. Addirt HCN und liefert beim Lösen in KCN glatt KSCN (Steiner, B. **15**. 1603). Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (Clermont, Bl. **25**. 525), welches aus NH_4SCN direkt erhalten werden kann (Nencki und Leppert, B. **6**. 902). Zersetzt sich bei etwa 140° unter Bildung von HSCN, über 200° entsteht ausserdem CS_2 und S. Bei noch höherer T. entweicht NH_3 und es bleibt Melon zurück, welches schliesslich bei Glühhitze in $(CN)_2$ und N_2 zerfällt (Liebig). Die Säure ist zweibasisch, durch Fällen von Metallsalzlsg. mit der wässerigen oder alkoholischen Lsg. der freien Säure werden sowohl neutrale als saure Salze erhalten (Atkinson, Soc. **32**. 254). Die Salze sind von denen der normalen Säure verschieden.

Darstellung der normalen Persulfocyansäure
```
HSC=N
 |    >S .
N=C—SH
```

Die Säure ist in freiem Zustande nicht existenzfähig, bildet jedoch Salze und Ester, ist zweibasisch. Die Alkalisalze entstehen neben dithiocyansauren Alkalien bei der Einwirkung von Alkali auf Isopersulfocyansäure (Klason, J. pr. [2] **38**. 373). Aus den Lsgn. der Salze scheiden Säuren Isopersulfocyansäure aus. Die Salze werden von J und $KMnO_4$ oxydirt (Unterschied der Salze der Isosäure), wobei 8 At. O verbraucht und mithin nur 2 S zu SO_4 oxydirt werden. Die K- und Ba-Salze bilden sich durch Digeriren der Isosäure mit KOH resp. $Ba(OH)_2$. Dieselben liefern mit Lsg. der Schwermetalle Salze, die von denjenigen der Isosäure verschieden sind. Das Pb- und Ag-Salz wird durch Halogenalkalien in Ester übergeführt, die bei der Zersetzung durch HCl Mercaptane liefern, so dass das Radikal an S gebunden erscheint (Klason).

Perthiocyan.

Pseudoschwefelcyan.

$HC_3N_3S_3$; $HS(CN)<\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix}$ (?) (Persulfocyansäure, in welcher H durch CN ersetzt ist); MG. 174,88; 100 Thle. enthalten 20,53 C, 0,57 H, 24,04 N, 54,86 S.

Wurde von Liebig (P. A. **15**. 158; **34**. 571; A. **10**. 1; **11**. 12; **25**. 4; **39**. 199, 201, 212; **50**. 337) zuerst beobachtet und für CNS gehalten. Völckel, Parnell, Jamieson vermutheten darin H, bis Laurent und Gerhardt zeigten, dass sie H, aber nicht O enthalte, und ihr die Formel $C_3N_3HS_3$ beilegten (A. ch. **19**. 98).

Bildet sich durch Oxydation von HSCN mittelst HNO_3 (Wöhler, Gilb. **69**. 271) oder Cl (Liebig) oder H_2O_2 (Hector, J. pr. [2] **44**. 500).

Zur Darstellung leitet man Cl in eine abgekühlte konz. Lsg. von KSCN, wobei die Verbindung ausfällt (Liebig). Oder man trägt HNO_3 in eine Lsg. von KSCN ein (Jamieson, A. **59**. 339; Linnemann, A. **120**. 42; Völckel, A. **89**. 126). Orangegelbes, in H_2O, Alk., Ae. unlösl. amorphes Pulver, lösl. in konz. H_2SO_4 und verd. Kalilauge, zersetzt sich beim Erhitzen in CS_2, S und Melon, liefert bei längerem Kochen KSCN, gibt beim Schmelzen mit KOH neben KSCN KNCO (Ponomarew, Ж. **8**. 211). Mit NH_3 entsteht NH_4SCN Rhodanwasserstoffmelamin, Thioamelin und $(NH_4)_2S$, je nach den Versuchsbedingungen (Ponomarew). Zerfällt mit konz. HCl in H_2S, S und $(HNCO)_3$ (Glutz, A. **154**. 48), wird durch Reduktionsmittel nicht angegriffen. PCl_5 zersetzt es in $(CNCl)_3$, PCl_3, $PSCl_3$, HCl und SCl_2 (Ponomarew).

Cyan und Schwefelwasserstoff.

Durch Aneinanderlagerung von $(CN)_2$ und H_2S entstehen zwei Verbindungen, Flaveanwasserstoff und Rubeanwasserstoff.

Flaveanwasserstoff.

Sulfocyanameisensäureamid, Sulfocyankohlensäureamid.

$(CN)_2.H_2S$; $CN.CS.NH_2$; MG. 85,94; 100 Thle. enthalten 27,86 C, 32,60 N, 2,33 H, 37,21 S.

$(CN)_2.H_2S$ wurde zuerst von Gay-Lussac erhalten. Laurent ermittelte die Zusammensetzung der Verbindung.

Zur Darstellung leitet man H_2S und überschüssiges $(CN)_2$ in Alk. und kryst. den entstehenden Niederschlag aus $CHCl_3$ um (Völckel, A. **38**. 319; Anschütz, A. **254**. 263).

Gelbe Nadeln, S. 87 bis 90°, unter Zersetzung. Llösl. in Ae., schwerlösl. in $CHCl_3$. Sehr unbeständig, zerfällt mit verd. KOH in Oxalsäure, NH_3 und H_2S; mit konz. KOH in K_2S, KCN und KSCN; mit $AgNO_3$ in Ag_2S und $(CN)_2$.

Rubeanwasserstoff.

Sulfoxamid.

$(CN)_2.2H_2S$; $\begin{array}{l} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{array}$; MG. 119,92; 100 Thle. enthalten 19,96 C, 23,37 N, 53,335 S, 3,335 H.

Wurde von Wöhler entdeckt und von ihm, Liebig und Völckel näher untersucht (P. A. **3**. 177; **24**. 167; **62**. 115; **63**. 96; A. **38**. 314).

Bildet sich beim Einleiten von $(CN)_2$ in eine alkoholische Lsg. von NaSH, wodurch das Na-Salz erhalten wird (Wollner, J. pr. [2] **29**.

129); ferner beim Einleiten von $(CN)_2$ in eine mit KCN bis zur Entfärbung versetzte ammoniakalische Lsg. von $CuSO_4$. Zur Darstellung leitet man $(CN)_2$ und H_2S (letzterer im Ueberschuss) in Alk., wobei sich $(CN)_2.2H_2S$ in rothen Kryst. ausscheidet (Völckel, A. **38.** 315).

Glänzende, kleine Kryst. von schön orangerother Farbe, schwerlösl. in kaltem H_2O, llösl. in Alk., Ae., verd. Kalilauge und warmer KCN-Lsg. Lässt sich auch aus Eisessig umkrystallisiren, sublimirt beim Erhitzen nur zum Theil unverändert, zersetzt sich grösstentheils in $(NH_3)_2S$ und C, bildet mit Cu viel NH_3, lösl. in konz. H_2SO_4; die Lsg. wird durch H_2O gefällt. SO_2, HCl, Cl sind bei gewöhnlicher T. ohne Einwirkung. Bildet mit konz. HCl Oxalsäure, H_2S und NH_3; mit verd. Kalilauge Kaliumoxalat, K_2S und NH_3; mit konz. KOH KCN, KSCN und K_2S; mit $AgNO_3$ $AgS(CN)_2$ und HNO_3; beim Erhitzen mit CH_3J und CH_3OH neben Oxamid Trimethylsulfinjodid (Wollner).

Cyan und Stickstoff.

Von Verbindungen von CN mit N sind hier angeführt Cyanamid $CN.NH_2$, Dicyandiamid $(CN.NH_2)_2$ und Tricyantriamid $(CN.NH_2)_3$, Triuret, Triamidin, Melamin.

Cyanamid.

CN_2H_2; MG. 41,99; 100 Thle. enthalten 28,5 C, 66,73 N, 4,77 H.

Wurde von Bineau (A. ch. [2] **67.** 368; **70.** 251) durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf CNCl erhalten, aber für Chlorcyanammonium gehalten. Cloëz und Canizzarro (C. r. **31.** 62) wiesen nach, dass das erhaltene Produkt ein Gemenge von Cyanamid und NH_4Cl sei. Bildet sich beim Einleiten von CNCl in eine äq. NH_3-Lsg. (Bineau; Cloëz und Cannizzarro, A. **78.** 229), ferner beim Ueberleiten von CO_2 über erh. $NaNH_2$ (Beilstein und Geuther, A. **108.** 93; Drechsel, J. pr. [2] **16.** 203), beim Erwärmen von Harnstoff, kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak mit Na (Feuton, Soc. **41.** 262), beim Glühen von Harnstoff mit CaO (Emich, M. **10.** 332), beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (Volhard, J. pr. [2] **9.** 25; Drechsel, J. pr. [2] **11.** 301; Praetorius, J. pr. [2] **21.** 129; Baumann, B. **6.** 1371), mit $HgCl_2$, PbO_2, Bleiessig, HOCl (Mulder und Smit, B. **7.** 1636). Zur Darstellung benutzt man die Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst HgO (vergl. auch Traube, B. **18.** 461).

Kleine, farblose, an der Luft zerfliessliche Kryst., S. 40°, mit Wasserdämpfen flüchtig (Pellizzari, G. **21.** 332), llösl. in H_2O, Alk., Ae., schwerlösl. in CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6. Geht bei längerem Aufbewahren, beim Erhitzen über den S, beim Abdampfen der wässerigen Lsg. mit NH_3, Phenol und absolutem Alk. in Dicyandiamid über (siehe dieses) (Drechsel), bildet mit HNO_3 salpetersauren, mit H_2SO_4 schwefelsauren Harnstoff, mit konz. Ameisensäure Harnstoff und CO, mit H_2S Thioharnstoff, geht bei der Reduktion in NH_3 und Methylamin über. Die beiden H-Atome sind durch Metalle vertretbar unter Bildung von Salzen. $CN.NAg_2$ gelber Niederschlag und $CN.NHNa$ krystallin.

Addirt Säuren, z. B. $CN.NH_2 2HCl$. Cyanamid ist entweder als $N{\equiv}CNH_2$ (Amid der Cyansäure) oder als $NH_2{=}C{=}NH_2$ aufzufassen.

Dicyandiamid.

$C_2N_4H_4$; MG. 83,98; Prozent. Zusammensetzung wie CN_2H_2.

Bildet sich aus CN_2H_2 (siehe oben) (Beilstein und Geuther, A. **108**. 99; **123**. 241; Haag, A. **122**. 22; Baumann, B. **6**. 1373). Trimetrische Blättchen oder rhombische Tafeln. S. 205°, llösl. in H_2O und Alk., unlösl. in Ae., zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin, liefert Salze, in welchen 1 H-Atom durch Metall ersetzt ist, addirt $AgNO_3$ zu $C_2H_4N_4AgNO_3$; schwerlösl. in HNO_3 (Haag).

Tricyantriamid.

Cyanursäureamid, Cyanuramid, Tricyanamid, Triurettriamidin, Melamin.

$C_3N_6H_6$; MG. 125,97; Prozent. Zusammsetzung wie CN_2H_2.

Bildet sich aus CN_2H_2 durch Erhitzen über 150° (Drechsel, J. pr. [2] **13**. 331), aus $(CNCl)_3$ und NH_3 (Claësson, B. **18**. 498; Hofmann, B. **18**. 2765), beim Erhitzen von NH_4SCN (Liebig, A. **10**. 18; **53**. 342; Volhard, J. pr. [2] **9**. 29; Claus, B. **19**. 1915); beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit NH_3 (Ponomarew, Ж. **8**. 215).

Zur Darstellung kocht man reines Melam, in welchem das Melamin bereits enthalten ist, mit KOH oder H_2SO_4 aus (Claus, A. **179**. 121; Jaeger, B. **9**. 1554). Monokline Prismen, farblos, durchscheinend (Weibull, J. pr. [2] **33**. 292); schwerlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O, schwerlösl. in kochendem Alk. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_3 und Melon. Die wässerige Lsg. reagirt nicht mit Pflanzenfarben und schmeckt bitter; bildet mit Säuren kryst. Salze, mit KOH KNCO.

Kohlenstoff und Phosphor.

Angaben über Phosphorkohlenstoff, theils sehr unbestimmter, theils widersprechender Art, finden sich bei Thomson (A. Phil. **8**. 157), Berzelius (Lehrb. **1**. 312), Dragendorff (J. **1861**. 110), Trommsdorff (A. Tr. **10**. [1] 30; vergl. Gmelin-Kraut Hdb. **1**. [2] 147).

Kohlenstoff und Wismuth.

Wismuthkarbonat $(BiO)_2CO_3$, basisches Salz; entsteht beim Fällen einer möglichst neutralen Bi-Lsg. mit neutralem Alkalikarbonat in der Kälte oder Wärme; weisser, in H_2O und CO_2 unlösl. Niederschlag (Heintz, J. pr. **45**. 102; Lefort, C. r. **27**. 268); durch Fällung mit Bikarbonaten wird $(BiO)_2CO_3 + H_2O$ erhalten (Lefort l. c.).

Lorenz.

Silicium.

Kiesel.

„Da das Wort Kiesel nicht für sich allein, sondern nur als Zusatz gebraucht wird, z. B. Kieselerde, Kieselsteine, so habe ich es für durchaus unrichtig gehalten, aus einer fremden Sprache ein Wort zu der Bezeichnung des Radikals der Kieselerde zu entleihen. Wir verstehen folglich unter „Kiesel" den brennbaren Körper in der Kieselerde, und hieraus folgt ungezwungen Kieselsäure, Kieselsäuresalze etc. statt des widerwärtigen Siliciumsäure, Siliciumsäuresalze etc." (Berzelius-Wöhler, Lehrb. 5. Aufl. **1**. 319).

Si; AG. 28,3 (Meyer und Seubert 28,0); W. = 4.

Das dem C nächststehende Element. Es sind zwei „allotrope" Modifikationen bekannt: Amorphes Si, kryst. (diamantförmiges) Si. Eine dritte Modifikation, das „graphitförmige Si", ist unsicher.

Amorphes Silicium.

Geschichtliches. Die Entdeckung und Darstellung des Si, welche Berzelius 1823 gelang, hängt mit den Untersuchungen über HFl, Siliciumfluorid und Kieselflusssäure und der Aufklärung über die Natur namentlich der letzteren Säure zusammen. Die Schwierigkeit der damaligen Untersuchungen lag darin, HFl rein, d. h. kieselsäurefrei zu erhalten, und andererseits die kieselhaltige Flusssäure als chemisches Individuum, im Gegensatz zu nur mit Si verunreinigter Flusssäure, anzusprechen. Man hat daher bei der Entdeckung des Si zwei Perioden zu unterscheiden:

1. Entdeckung der Kieselfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze. Die Flussspathsäure (Flusssäure) wurde von Scheele entdeckt (Schriften der Stockholmer Akademie **1771**. 120). Er zeigte, dass Flussspath aus Kalk und einer eigenthümlichen Säure besteht, die sich durch die Eigenschaft auszeichnet, Glas anzugreifen; auch war er anfänglich der Meinung, dass Kieselerde, welche sich aus dieser

Säure in Berührung mit H_2O absetzt, bei dieser Operation gebildet werde. Indessen hatte schon Marggraf einige Zeit vorher gefunden, dass Flussspath, wenn er mit H_2SO_4 in einer gläsernen Retorte dest. wird, einen sauren Dampf gibt, der bei Berührung mit H_2O Kieselerde absetzt (Schriften der Berl. Akad. 1768). Kaum wurden Scheele's Entdeckungen allgemein bekannt, als man auch schon anfing, das Dasein der Flussspathsäure zu bestreiten. Priestley und Momenet erklärten sie für eine besondere Modifikation von H_2SO_4, Boulanger und Abildgaard suchten zu beweisen, dass sie nichts anderes als HCl sei, die Kieselerde verflüchtigt habe, und endlich behaupteten Sage und Bosc d'Antic, dass sie mit der Phosphorsäure übereinstimme.

Selbst die Kieselerde, welche die Flussspathsäure beim Vermischen mit H_2O absetzt, wurde verkannt. Achard sah sie für eine eigene Erde an. Dagegen zeigte Wiegleb zuerst, dass die Kieselerde vom Glase herrühre, und dieses erhielt noch mehr Bestätigung, als es Scopoli, Meyer und besonders Wenzel gelang, durch Bereitung der Flussspathsäure (Flusssäure) in metallischen Gefässen sie frei von Kieselerde zu erhalten. Achard's Versuche, die Gegenwart einer eigenthümlichen Erde in der Flussspathsäure (Flusssäure) zu beweisen, wobei er das flussspathsaure Kieselkali (Kieselfluorkali) für diese Erde ansah, veranlassten Scheele 1786, dieses Salz ausführlich zu untersuchen. Die Natur desselben ward dadurch vollständig bekannt und zugleich der 15jährige Streit über die Eigenthümlichkeit der Flussspathsäure beendigt. Schon Bergman (Opusc. II. 34) hatte indess vor Scheele richtig das Dasein sowohl des flussspathsauren Kieselkali (Kieselfluorkali) als auch des Natrons erkannt (Berzelius, P. A. **1**. 1. aus den Vetenskaps Academiens Handlingar **1823**. 284).

Die Kieselflusssäure sowie das Siliciumfluorid wurden dann zugleich mit der Fluorborsäure von J. Davy näher untersucht (Phil. Trans. 1812). Er stellte u. a. auch die Zusammensetzung des Fluorkieselammoniums fest. Die ausführlichsten Untersuchungen über Flusssäure (Siliciumfluorid) und Kieselflusssäure, sowie deren Salze verdanken wir, abgesehen von den Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard, Berzelius (P. A. **1**. 1, 169; P. A. **2**. 210; vergl. auch B. J. **4**. 90).

2. Reduktion von Kieselfluorkali durch Kalium und Abscheidung des elementaren Silicium. Schon Davy, Gay-Lussac und Thénard hatten versucht, Kieselfluorkali durch K zu zersetzen (Untersuchungen über die Wirkung des K auf Flussspathsäure von Gay-Lussac und Thénard, Récherches physico-chemiques II. 1. ff.; H. Davy, Elements of chemical philosophy 470). Nachdem Berzelius die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure rein dargestellt und analysirt hatte (vergl. oben), schritt er zu der „Zersetzung der flussspathsauren Kieselerde“ (des Fluorsiliciums) und des Kieselfluorkali oder -natron durch K“ (Berzelius, P. A. **1**. 204, übersetzt von Wöhler), entdeckte so das amorphe Si und lieferte die erste ausführliche Beschreibung desselben. Im Anschluss an die Darstellung des (amorphen) Si kontrolirte Berzelius die Zusammensetzung des — nunmehr synthetisch herstellbaren — Kieselsäureanhydrids und erhielt, indem er 100 Thle. reines, im Vakuum getrocknetes Si mit Na_2CO_3 abbrannte, 203,75 Thle. Kieselerde, d. h. 100 Thle. hatten 105,25 Thle. O auf-

genommen, was in der That der Zusammensetzung SiO_2 entspricht, aber etwas höheren O-Gehalt ergab, als man bis dahin nach Berzelius' eigenen Untersuchungen über das Vermögen der Kieselerde, Salzbasen zu sättigen, angenommen hatte. Geschichte des kryst. Si s. dieses. Ueber die Geschichte der Si-Verbindungen vergl. in den einzelnen Abschnitten; zur Geschichte des elementaren Si vergl. ferner: Gay-Lussac und Thénard (Gilb. **32**. 1), Clarke (Gilb. **62**. 386), J. Mantell (Gilb. **62**. 393), J. Davy (A. ch. **86**. 178; Phil. Trans. **1812**. 352), H. Davy (Schw. **2**. 57; Gilb. **35**. 452; **37**. 186), Stromeyer (Gilb. **38**. 321), Berzelius (Gilb. **36**. 89).

Vorkommen. Elementares Si findet sich nicht in der Natur, sehr verbreitet sind aber seine Verbindungen, nämlich die Kieselsäure und deren Salze, die Silikate. Auf diese Körper läuft in letzter Linie jede Darstellung elementaren Si hinaus. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Si direkt aus SiO_2 oder Silikaten durch Kohle zu reduziren. Si reduzirt im Gegenteil kohlensaure Salze unter Bildung von SiO_2, sowie ferner andere Kohlenstoffoxyde, wie CO unter Abscheidung von C, worauf die Rolle des Si in der Hüttentechnik (Bessemerprozess) beruht. Nichtsdestoweniger werden grosse Quantitäten von Si täglich von der Industrie erzeugt, im Hohofen als Ferrosilicium, also durch Reduktion von SiO_2 oder Silikaten bei Gegenwart von Fe. Roheisen enthält 1 bis 4% Si, Ferrosilicium bis 14%. Analysen dieses Produktes vergl. Keep und E. Orton (W. J. 1889. **35**. 226; Oest. Ztsch. f. Berg- und Hüttenwesen **1889**. 217), C. Jüngst (W. J. 1890. **36**. 292; Ztsch. f. Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen **1890**. 1). Vorkommen der Kieselsäure und der Silikate vergl. daselbst. Eine Methode zur Abscheidung aus Ferrosilicium ist bisher nicht bekannt. Nach H. Warren (B. **21**. 280c; Ch. N. **57**. 54) lässt Si sich jedoch hieraus erhalten, indem man das Ferrosilicium unter Anwendung eines elektrischen Stromes in verd. H_2SO_4 auflöst, wobei ein aus Graphit, SiO_2 und Si bestehender Rückstand bleibt, welchem man Si durch Zn bei hoher T. und unter Druck entziehen kann (vergl. auch H. Warren unter $SiCl_4$ und $SiHCl_3$).

Bildung. A. Aus SiO_2 und Silikaten. 1. Kaliumdampf reduzirt SiO_2 in der Glühhitze, aber das gebildete Produkt löst sich beim Behandeln mit H_2O fast ohne Rückstand auf (H. Davy, Gilb. **37**. 186; Berzelius (Gilb. **36**. 89; B. J. **4**. 90). Etwas mehr Si bleibt zurück, wenn man bei gesteigerter T. das überschüssige K vorher abdest. (Berzelius l. c.). — 2. Na reduzirt ein Glas, durch Zusammenschmelzen von 98 Thln. Kieselsäure, 27 Thln. Doppelspath und 21 Thln. kohlensaurem Kali erhalten, bei Rothglut unter Bildung einer schwarzen Masse, aus der Si durch Ausschmelzen bei Weissglut gewonnen wird (H. Deville, J. **56**. 347; A. ch. [3] **49**. 62). — 3. Li wirkt schon bei 200° auf SiO_2, Glas und Porzellan, ebenso verhalten sich metallisches Ca und Sr; diese reduziren aber erst in der Glühhitze (Bunsen und Matthiessen, J. **1855**. 325; A. **94**. 107). — 4. Auch Al wirkt auf Quarz bei Weissglut reduzirend (H. Deville, J. **1856**. 347; A. ch. [3] **49**. 62). — 5. Vorzüglich leicht gelingt die Reduktion des Quarzes durch Mg (Phipson, Proc. R. Soc. **13**. 217; Parkinson, Ch. Soc. Ind. [2] **5**. 128; L. Gattermann, B. **22**. 186; C. Winkler,

B. **23**. 2652). — Da sich Si ausserordentlich leicht mit Mg verbindet (vergl. Si_3Mg_4, Si_3Mg_5 und $SiMg_2$), so liegt bei dieser Reaktion die Gefahr nahe, dass das gebildete Si durch viel Siliciummagnesium verunreinigt wird, worauf bereits Parkinson (l. c.) aufmerksam gemacht hat. Bei Anwesenheit von Siliciummagnesium entwickelt das Produkt mit HCl H und SiH_4. Aus den Versuchen von C. Winkler (l. c.) geht jedoch hervor, dass Si bei dieser Reaktion zwar eine ausgesprochene Neigung besitzt, sich mit Mg zu verbinden, dass aber die Bildung des Siliciummagnesium sich nur an den ungenügend erh. Stellen, also bei verhältnissmässig niederer T. vollzieht, während sich bei genügend starkem Erhitzen ausschliesslich amorphes Si und MgO als Endprodukte bilden. Dies rührt davon her, dass Siliciummagnesium, welches als intermediäres Produkt zunächst stets auftreten muss, bei höherer T. selbst reduzirend auf SiO_2 wirkt, wobei alles noch vorhandene Mg verschlackt wird. Auch bei Ueberschuss von Mg ist diese Reaktion nicht ausgeschlossen, man erhält dann aber zugleich ein mit unzersetztem SiO_2 stark verunreinigtes Produkt, in welchem wahrscheinlich SiO vorhanden ist (C. Winkler l. c.). Ueber die Verwendung dieser Reaktion zur Darstellung von Si siehe unten. — 6. $SiMg_2$, dargestellt aus reinem kryst. Si, reduzirt ebenfalls Quarz (C. Winkler l. c.). — 7. Zwischen den Polen des elektrischen Flammenbogens in einem eigens konstruirten elektrischen Ofen wird SiO_2 durch C reduzirt (E. H. und A. H. Cowles und C. F. Mabery, J. **1885**. 2013; Sill. Am. [3] **30**. 308).

B. Aus anderen, z. B. halogenhaltigen Si-Verbindungen. 8. SiH_4 und $SiCl_4$ werden in der Hitze durch K oder Na reduzirt. Man bringt in eine Glasretorte von 10 ccm Inhalt ein kleines Porzellangefäss und darauf ein Stückchen K, macht die Retorte luftleer, lässt $SiFl_4$ aus einem über Hg stehenden Reservoir hinein und erh. Man erhält eine braune Masse, welche mit H_2O zunächst H entwickelt, es bildet sich Siliciumkalium, das amorphes Si zurücklässt, welches man anhaltend mit H_2O auswäscht (Berzelius, P. A. **1**. 169; B. J. **4**. 90). Man lässt in einem rothglühenden Porzellanrohr auf Na in einem Schiffchen $SiCl_4$ oder $SiFl_4$ einwirken und wäscht den erhaltenen Rückstand mit H_2O (H. St. Claire Deville, J. **1855**. 361; C. r. **40**. 1034); oder aber man kleidet ein weites Glasrohr im Innern mit Glimmerblättchen aus und vertheilt darin Na in mehreren Schiffchen. $SiCl_4$ wird durch H zugeführt. Es bildet sich bei dieser Reaktion mit Sicherheit kein Siliciumnatrium, daher auch die Bildung von Siliciumkalium bezweifelt werden kann (H. St. Claire Deville, J. **1856**. 347; C. r. **42**. 49; J. pr. **47**. 364; A. ch. [3] **49**. 62). Bildung von Si nach dieser Methode vergl. ferner Friedel und Ladenburg (Bl. [2] **12**. 92). — 9. Auch Mg wirkt auf $SiFl_4$ unter Bildung von amorphem Si (Warren, B. **22**. 54c). Ebenso wirken Zn und Ag auf das Tetrachlorid (Friedel und Ladenburg, A. **203**. 244). Je nach den Umständen erhält man jedoch hierbei auch kryst. Si (siehe hierüber daselbst). — 10. K_2SiFl_6 und Na_2SiFl_6 werden durch K und Na zu amorphem Si reduzirt. Na_2SiFl_6 hat den Vorzug, dass es bei geringerem Gewicht eine grössere Menge Si enthält. Man reibt das Salz zu einem feinen Pulver, nachdem es getrocknet ist, und bringt es schichtenweise mit K in ein einseitig geschlossenes Glasrohr, worauf man über der Flamme erh. Die erkaltete

Masse wird wie gewöhnlich behandelt, doch ist es nothwendig, in viel H_2O einzutragen, da die gebildete alkalische Flüss. leicht Si oxydirt (Berzelius, P. A. **1.** 221). Reduktion durch Na Wöhler (J. **1857.** 159; A. **104.** 107). Ueber die Verwendung dieser Methode zur Darstellung von amorphem Si vergl. Darstellung. — 11. Amorphes Si bildet sich ferner bei der trockenen Dest. vieler Si-reicher Verbindungen (Silicon, Leukon, Silicoameisensäureanhydrid, Silicioxalsäure, Geuther's Siliciumoxyd etc. siehe daselbst). — 12. Endlich erhält man es durch Elektrolyse, indem man in einer Mischung gleicher Theile KFl und NaFl, welche man vor einer Gebläselampe geschmolzen erhält, SiO_2 auflöst und dann ein Pt- und Kohlenstück als Pole einer aus vier Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie eintaucht. Es entwickelt sich am + Pol O, am — Pol Si, das sich, wenn derselbe aus Pt besteht, damit verbindet (St. Claire Deville, J. **1856.** 347; A. ch. [3] **97.** 364; G. Gore, J. **1884.** 268; Ch. N. **50.** 113). — Elektrolyse eines Gemenges von NaCl, Fluoraluminium, Fluornatriumdoppelsalz, Thonerde und SiO_2 Minet (Ch. C. **1891.** 149; C. r. **112.** 1215).

Darstellung. Zur Darstellung des amorphen Si benutzt man entweder die Reaktion 9, Zersetzung von Kieselfluornatrium durch Na, oder Reaktion 5, Zersetzung von SiO_2 durch Mg.

Darstellung von Si durch Zersetzung von Kieselfluornatrium mittelst Na. Man mischt Natriumsiliciumfluorid mit etwa gleich viel geglühtem NaCl und fügt Na, in kleine Stücke geschnitten, hinzu. Das so in einer verschliessbaren Flasche vorgerichtete Gemenge wird in einen schon vorher zum schwachen Glühen erh. hessischen Tiegel geschüttet, welcher dann sofort bedeckt und noch einige Zeit bis zur Beendigung der Reaktion im Glühen erhalten wird. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene braune Masse zur Entfernung von Natriumfluorid wiederholt mit HCl-haltigem H_2O ausgekocht und das so gewonnene Si zuletzt noch mit wässeriger HFl behandelt (Wöhler, J. **1857.** 159; A. **104.** 107). Um amorphes Si mittelst Mg aus Quarz zu erhalten, erh. man möglichst reinen und ganz fein zerriebenen Quarzsand mit Mg-Pulver entsprechend der Gleichung: $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$ (Gattermann l. c.). Es ist jedoch rathsam, etwas Quarzsand im Ueberschuss zu lassen, sowie die Erhitzung bei möglichst hoher T. vorzunehmen, da beides die Bildung von Siliciummagnesium verringert (Cl. Winkler, B. **23.** 2652). Aus dem Reaktionsprodukt kann Si durch Umschmelzen mit Zn direkt kryst. erhalten werden, oder aber es wird behufs Entfernung von Mg und MgO in konz. HCl eingetragen, wobei sich SiH_4 entwickelt und der Rückstand dann nur noch aus Geuther's Siliciumoxyd, Kieselsäure (und vielleicht auch kieselsaurer Magnesia, Winkler) besteht (Gattermann). Der Rückstand wird mit HFl digerirt und schliesslich mit H_2O gewaschen, getrocknet und eventuell noch im H-Strome ausgeglüht, da, wie schon Berzelius (P. A. **1.** 212) nachgewiesen hat, die Bildung eines Siliciumhydrürs beim Eintragen von Si-Metallen in H_2O nicht ausgeschlossen ist.

Darstellung aus Ferrosilicium. Ferrosilicium wird in schmalen Stäbchen mit dem + Pol verbunden und in H_2SO_4 eingetaucht. Der — Pol wird durch ein grosses Pt-Blech gebildet. Hierbei verbleibt

ein Rückstand von Graphit, amorphem Si und SiO_2 (N. Warren, Ch. C. **1888**. 537; Ch. N. **57**. 54).

Physikalische Eigenschaften. Braunes, glanzloses Pulver. Aendert beim Glühen wesentlich seine Eigenschaften, so dass Berzelius das geglühte (Siβ) von dem nicht geglühten (Siα) als besondere Modifikation unterscheidet (Berzelius, A. **94**. 251; vergl. auch Müller-Erzbach, A. **218**. 113). Es ist sehr wahrscheinlich, dass das geglühte Si (Siβ) sich bereits im kryst. Zustande befindet, nach Troost und Hautefeuille wird nämlich beim Glühen des amorphen Si Wärme entwickelt (vergl. unten Umwandlungswärme). Amorphes Si nimmt unter dem Polirstahle keinen Glanz an (Berzelius, P. A. **1**. 214). SG. des amorphen unbekannt. Si verändert sich vor dem Löthrohre nicht und gehört zu den schwerschmelzbaren Körpern (Berzelius, P. A. **1**. 214; vergl. kryst. Si). Ausdehnungskoeffizient, spez. Wärme, Brechungsvermögen etc. vergl. kryst. Si (Physikalische Eigenschaften). Verbrennungswärme für 1 g 7830 cal., für 1 Aeq. 219240 cal., Umwandlungswärme in die kryst. Form 8120 cal., Verbindungswärme mit Cl für 1 g 2915 cal., für 1 Aeq. 81640 cal. (Troost und Hautefeuille, J. **1870**. 133; C. r. **70**. 252). Leitet die Elektricität nicht (Berzelius, P. A. **1**. 214).

Chemisches Verhalten. Amorphes Si ist an der Luft leicht entzündlich und brennt lebhaft. Es detonirt, auf geschmolzenen Salpeter geworfen; erh. und verflüchtigt sich mit HFl; vereinigt sich mit S, wenn man es gelinde damit erh., die entstehende Verbindung wird durch H_2O zersetzt unter Entwickelung von H_2S und unter Bildung von Kieselsäure, die in H_2O und in HCl lösl. ist. Berzelius betrachtet amorphes Si von diesen Eigenschaften als eine besondere Modifikation (Siα) (Berzelius, A. **49**. 251). Die Eigenschaften des amorphen Si ändern sich wesentlich, wenn man es glüht. Es kann dann vor der Spitze der Löthrohrflamme bis zum Weissglühen erh. werden, ohne dass es sich entzündet, mit Salpeter selbst bis zum beginnenden Glühen erh., geschmolzen werden, ohne dass es auf diesen zersetzend einwirkt. HFl ist ohne Wirkung, ebenso S (Siβ nach Berzelius, A. **94**. 251). Si färbt stark ab und haftet auch trocken am Glase. Wird nicht verändert in der Glühhitze durch $KClO_3$, lässt sich unverändert mit KNO_3 glühen, solange der KNO_3 sich nicht von selbst zersetzt, verbrennt unter CO-Entwickelung mit K_2CO_3, wobei C ausgeschieden wird. verpufft unter H-Entwickelung mit Alkalihydroxyden, desgleichen mit $Ba(OH)_2$, weniger mit $Ca(OH)_2$. Es wird nicht verändert von schmelzendem Borax, verpufft mit saurem flusssaurem Kali beim S. dieses Salzes, verbindet sich im S-Dampfe unter Erglühen mit S zu einem weissen Körper, der mit H_2O unter Bildung von H_2S und SiO_2 zersetzt wird. Si verbindet sich nicht mit P im P-Dampfe, entzündet sich im Cl-Strome unter Bildung von $SiCl_4$. Wird nicht verändert durch H_2SO_4, HNO_3 oder HCl, ebenso wenig durch Königswasser. Das nicht geglühte Si löst sich unter H-Entwickelung in HFl, das geglühte nicht. Ein Gemenge von HFl und HNO_3 löst es. Nicht geglühtes Si löst sich in KOH, geglühtes ist in KOH unlösl., es verbindet sich mit Pt, K, Cu, Ag, sie legiren sich vor der Löthröhre (Berzelius, P. A.

1. 210; A. **49**. 247); wird von konz. wässeriger Jodsäure bei 250° unter Freiwerden von J in SiO_2 verwandelt (Ditte, Bl. (2] **13**. 322). Verbindet sich mit Cl, Br oder J unter Bildung der Tetraverbindungen. Beim Ueberleiten von HCl, HBr, HJ bilden sich $SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SiHJ_3$ (Wöhler, A. **104**. 107; Gattermann l. c.).

Krystallisirtes (diamantförmiges) Silicium.

Si kryst. in einem dem Diamant an Glanz, Farbenspiel und Krystallform ähnlichen Zustande aus seiner Lsg. in Zn (diamantförmiges Si). Mehr oder weniger diesem ähnlich ist jedes kryst. Si.

Geschichtliches. Das kryst. Si wurde von St. Claire Deville gelegentlich seiner Arbeiten über Al gefunden (J. pr. **63**. 114), zunächst als Verunreinigung des Al, dann aber wurde es dargestellt durch Umkrystallisiren von amorphem oder in statu nascendi befindlichem aus Al. Die Modifikation des Si, welche zunächst entdeckt wurde, war also die „graphitartige", während Deville erst später mit Caron die Krystallisirbarkeit dieses Elementes aus Zn und somit den „diamantförmigen" Zustand dieses Elementes auffand (A. **104**. 233; C. r. **45**. 163).

Bildung. 1. Si ist schmelzbar im Lichtbogen einer Batterie von 600 Bunsen'schen Paaren (Despretz, J. **1849**. 36; C. r. **29**. 545) und bei Anwendung von hohen Tn. im Tiegel und wird beim Erstarren kryst. Hierbei bilden sich zuweilen auch wohlausgebildete Kryst., welche dem Eisenglanze gleichen (H. St. Claire Deville, J. **1855**. 361; C. r. **40**. 1034; J. **1856**. 348; C. r. **42**. 49; J. pr. **67**. 364; A. ch. [3] **49**. 62). — 2. Si ist in geschmolzenem Zn, Sn und Al lösl. und kryst. daraus in prachtvollen, regulären Octaëdern (Wöhler, J. **1856**. 346; A. **97**. 266; H. St. Claire Deville l. c.; H. St. Claire Deville und Caron, J. **1857**. 160; C. r. **45**. 163; A. **104**. 232; Wöhler, J. **1857**. 159; A. **102**. 382; Caron, J. **1861**. 201; A. **121**. 245; A. ch. [3] **63**. 26; Robbins, J. **1861**. 202; Ch. N. **5**. 102; H. St. Claire Deville und Caron, J. **1863**. 201; A. ch. [3] **67**. 435; Wöhler, J. **1863**. 203; A. **125**. 255; **127**. 257; C. Winkler, J. **1864**. 208; J. pr. **91**. 193; H. Warren, B. **21**. 280c; Ch. N. **57**. 54; Gattermann, B. **22**. 188a). — 3. Kryst. Si entsteht ferner bei der Elektrolyse von kieselsäurehaltigem Kryolith, wobei das in dem abgeschiedenen Al befindliche Si nach dem Auflösen des ersteren kryst. zurückbleibt (H. St. Claire Deville, J. **1854**. 333; C. r. **39**. 321; **39**. 901; J. pr. **93**. 113; A. **92**. 255; A. ch. [3] **43**. 5). — 4. Endlich entsteht es bei der „Sublimation von Si", indem man Siliciumchlorür- oder -fluorürdampf über geschmolzenes Si leitet. Hierbei bilden sich Verbindungen, die sich bei niedrigeren Tn. zersetzen, so dass Si scheinbar in den Gasströmen sublimirt worden ist (Troost und Hautefeuille, J. **1871**. 268; C. r. **73**. 443; vergl. auch C. Friedel, J. **1871**. 269; C. r. **73**. 497). — 5. Man erhält es ferner, indem man Al in einem Strome von $SiCl_4$ erh., wobei ein Theil des Al als Lösungsmittel für Si dient, während der andere Theil als Al_2Cl_6 sublimirt (St. Claire Deville. J. pr. **67**. 365; C. r. **1856**. 42, 49).

Darstellung. Aus Al kryst.: Man schmilzt Al mit dem 20- bis 40fachen Gewichte trockenen Na_2SiFl_6 oder K_2SiFl_6 in einem gut ziehenden Windofen im hessischen Tiegel zusammen und erhält die Masse etwa ¼ bis ½ Stunde im Fluss. Ein Theil des Al bildet hierbei Natriumaluminiumfluorid, während der andere mit Si beladen als schwarzer Metallregulus zurückbleibt. Man entfernt nun das überschüssige Al durch Behandeln mit HCl und reinigt die hierbei übrig bleibenden Si-Kryst. mit HFl (Wöhler, J. **1856.** 346; A. **97.** 266). Anstatt Na_2SiFl_6 verwendet man zweckmässiger ein Gemenge von 5 Thln. Glaspulvers mit 10 Thln. Kryolith, welches man in der angegebenen Weise mit 1 Thl. Al zusammenschmilzt (Wöhler, J. **1863.** 203; A. **125.** 255; **127.** 257).

Aus Zn kryst.: Ein Gemenge von 15 Thln. Na_2SiFl_6, 20 Thln. gekörntem Zn und 4 Thln. in kleine Stücke zerschnittenem Na wird in einen schon vorher glühend gemachten Tiegel geschüttet und dies Gemenge sofort mit einer Schicht vorher verknisterten Kochsalzes bedeckt. Man wartet die nun bald eintretende Schmelzung der Masse ab, nimmt den Tiegel aus dem Feuer, rührt den Inhalt desselben mit einem Thonpfeifenstiel um, damit die gebildeten Zn-Kugeln sich vereinigen, und lässt erkalten. Die von der Schlacke gereinigte Zn-Masse wird durch Behandeln mit HCl zunächst vom Zn befreit, die so erhaltenen octaëdrischen Si-Nadeln werden mit HNO_3 (um Pb zu entfernen) und endlich mit HFl behandelt (St. Claire Deville, J. **1863.** 201; A. ch. [3] **67.** 435). Ebenso erhält man es, wenn man amorphes Si direkt aus Zn umkryst., z. B. indem man das durch Erhitzen von Quarz und Mg erhaltene Reaktionsprodukt mit einigen Stückchen Zn erh. (Gattermann l. c.).

Darstellung der verschiedenen kryst. Modifikationen aus Zn- und Al-Legirungen Warren (Ch. C. **1888.** 537; Ch. N. **57.** 54; **67.** 136; Ch. C. 1893. **1.** 771).

Eigenschaften. Kryst. Si ist schwarz, diamantglänzend und bildet reguläre Octaëder, die oft alaunartig zu langen, nadelförmigen Gebilden an einander gewachsen sind. Die Krystallform des Si wurde anfangs von St. Claire Deville (J. pr. **67.** 364; C. r. **42.** 49) bald für ein Rhomboëder gehalten, bald für hexagonale Prismen, die mit sehr spitzen Pyramiden zugespitzt sind sich wegen der Krümmung der Flächen nicht messen liessen. Sénarmont fand die Kantenwinkel des Rhomboëders zu ca. 60° 30′ mit der Unsicherheit von 29′ bis 50′. An etwas grösseren Rhomboëdern fand Deville den Kantenwinkel zu 69° 10′. Später fand Sénarmont (J. pr. **68.** 544; C. r. **42.** 313) den Winkel konstant = 70° 32′ mit einer Unsicherheit von höchstens 3′. Mithin ist die Krystallform des Si in diesem Falle ein Tetraëder gewesen. Wenn im regulären Octaëder durch anormale Ausdehnung von sechs Flächen die anderen zwei verschwinden, so entsteht ein Rhomboëder, dessen Winkel die des regulären Tetraëders sind. Die hexagonalen Prismen und Rhomboëder, welche man beim Si findet, können daher durch symmetrische Deformation entstanden sein. Es gelang Descloiseaux, aus einem Präparate Deville's vollkommen isolirte Octaëder auszulesen, deren Kantenwinkel 109° 28′ betrug (Sénarmont l. c.). Es wurden gefunden an den mit drei

abwechselnden Kanten aufgesetzten zugespitzten hexagonalen Prismen des Si: Kantenwinkel des Prismas 120°, der dreiseitigen Zuspitzung 70° 32′, Winkel, unter denen die Zuspitzungsflächen zu den Prismenflächen geneigt sind, 144° 44′. Das sechsseitige Prisma ist folglich als ein in der Richtung einer der hexaëdrischen Axen ausgedehntes Rhombendodekaëder anzusehen, welches mit drei Flächen eines regulären Tetraëders zugespitzt ist.

Spezifisches Gewicht. Aus Al kryst. bei 10°, bezogen auf H_2O von 10° = 1, 2,490 (Wöhler, J. **1856**. 346; A. **97**. 266), 2,194 bis 2,197 (C. Winkler, J. pr. **91**. 195), 2,490 bis 2,493 (St. Claire Deville l. c.). Erh. man Si-reiches Al zur Weissglut und wirft es dann in kaltes H_2O, so fliesst ein Theil des Al aus. Der andere Sireiche Theil hinterlässt mit HCl behandelt ein mattes, schwarzes Pulver, „graphitförmiges Si" vom SG. 2,044 (C. Winkler, J. pr. **91**. 199).

Linearer Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Si. Ist l_0 die Länge eines Stabes bei 0°, dann ist dieselbe bei t°: $l_t = l_0(1 + \beta t)$; V_0 = Vol. bei 0°, dann ist $V_t = V_0(1 + 3\beta t)$ für Si:

t	β
40	0,00000763
50	0,00000750

(Fizeau, C. r. **68**. 1125; P. A. **138**. 26).

Schmelzbar im Lichtbogen zwischen den Polen einer Bunsen'schen Batterie von 600 Paar (Despretz, J. **1849**. 36; C. r. **29**. 545). S. zwischen Gussstahl und Fe (Deville l. c.). Verdampft man das Zn aus der Zn-Si-Verbindung, dann hinterbleibt geschmolzenes Si, das sich in Formen giessen lässt (H. St. Claire Deville und Caron, C. r. **45**. 163; A. **104**. 232). Härter als Glas, weicher als Topas (Wöhler, Deville).

Spez. Wärme des kryst. Si zwischen 98 und 19° 0,1673 (Mittel aus drei Versuchen), eines anderen Präparates 0,1762 (Mittel aus zwei Versuchen), eines dritten Präparates zwischen 100 und 12° 0,1742 (Mittel aus drei Versuchen), eines vierten Präparates zwischen 100 und 21° 0,1781 (Mittel aus drei Versuchen). Durchschnitt 0,1774. Für geschmolzenes Si wurde dieselbe spez. Wärme gefunden: zwischen 100 und 21° 0,1747 (Mittel aus zwei Versuchen), nach nochmaligem Schmelzen 0,1750 (Mittel aus zwei Versuchen), für ein anderes Präparat 0,1557, ein anderes 0,15630 (letzteres nicht ganz rein) (Regnault **1861**. 28; A. ch. [3] **63**. 5; A. **121**. 237).

Spez. Wärme der Si-Kryst.

t	Spez. Wärme γ	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t}$
−39,8	0,1360	
		0,000550
+21,6	0,1697	
		0,000382
57,1	0,1833	
		0,000235
86,0	0,1901	
		0,000148
128,7	0,1964	
		0,000085
184,3	0,2011	
		0,000038
232,4	0,2029	

(H. F. Weber, P. A. **154**. 367, 553).

Analog der spez. Wärme von C und B geht auch die spez. Wärme von Si mit wachsender T. durch stark variable Werthe einem konstanten Grenzwerth zu, den sie bei 200° erreicht. In dieser Gegend der T.-Skala ist die Veränderung der spez. Wärme mit wachsender T. nicht grösser als bei metallischen Elementen, sie würde bei 300° den Werth 2,055 erreichen, der mit dem AG. 28 multiplizirt den Werth der Atomwärme in Uebereinstimmung mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz 5,75 ergibt (H. F. Weber, P. A. **154**. 553). Die spez. Wärme des graphitartigen ist etwas verschieden = 0,181 (Kopp, Spl. **3**. 73).

Mol. Brechungsvermögen, berechnet aus dem Brechungsvermögen des Quarzes ($\mu = 1,5439$, $\delta = 2,65$ Miller) 6,27 (Schrauf, P. A. **127**. 344; vergl. Haagen, P. A. **131**. 117), berechnet aus $SiCl_4$: $p \frac{\mu_a - 1}{d} = 7,90$; $p \frac{A - 1}{a} = 7,81$; $\frac{\mu_a - 1}{d} = 0,2821$; $\frac{A - 1}{a} = 0,789$. Refraktionsäquivalent 6,7 (Haagen, P. A. **131**. 117), 11,23 (Kanonnikow, J. **1884**. 287; B. **1884**. 157; Bl. [2] **41**. 549). Kryst. Si leitet die Elektricität sehr gut (Becquerel, A. **126**. 303; J. **1863**. 203; C. r. **56**. 240). Spectrum Hartley (J. **1883**. 246; Ch. N. **48**. 195), J. M. Eder und E. Valenta (Ch. C. 1893. **1**. 765).

Kryst. Si verhält sich fast ganz wie amorphes Si nach dem Erhitzen. Beständig im O-Strom, auch bei Weissglut. Verwandelt sich hierbei in einer Atmosphäre von CO_2 in SiO_2; Alkalien greifen es rasch an. Wässeriges Kali verändert es in der Kälte fast nicht, löst es aber ziemlich schnell und unter H-Entwickelung, wenn zum Kochen erh. Schmelzende kaustische Alkalien verwandeln schnell, CO_2 langsam in kieselsaures Salz. Ebenso energisch wirkt geschmolzenes PbO unter Bildung von Bleisilikat (St. Claire Deville; Wöhler l. c.; Winkler l. c.). Jodsäure oxydirt kryst. Si langsamer als das amorphe (Ditte l. c.). Mit Cl, Br, J erh. bildet sich Tetrachlorid, -bromid, -jodid, mit HCl, HBr, HJ: $SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SiHJ_3$ (Wöhler l. c.) (vergl. die betreffenden Verbindungen. Verbindet sich in der Glühhitze direkt mit N (siehe Siliciumstickstoff). Verbindet sich nicht mit K, Na und Hg, aber mit Al, Pb, Zn, Sb, Sn, Cu, Ag, Au, Pb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr (Wöhler l. c.; Winkler l. c.); verbindet sich mit CO zu Carbosiliciumoxyden, mit C bei Weissglut (Colson, siehe Silicium und Kohlenstoff).

Si ist ein mächtiges Reduktionsmittel; es werden in der Hitze die meisten Metalloxyde (Ag_2O, Cr_2O_3, W_2O_3, Mo_2O_3) unter Bildung von Si-Metalllegirungen reduzirt (Warren, Ch. C. 1891. **2**. 523; Ch. N. **64**. 75); bildet im H_2Se-Strom $SiSe_2$ (P. Sabatier, Ch. C. 1891. **2**. 524; C. r. **113**. 132).

Atomgewicht. Berzelius (P. A. **1**. 226) ermittelte die Zusammensetzung von SiO_2 durch Oxydation von Si mit Na_2CO_3, Behandeln mit HCl, Eindampfen, Glühen und Wägen, Abdampfen der Lösungs- und Waschwässer, Behandeln mit HCl etc. und Wägen. Er fand Si = 48,72 und 48,08; O = 51,28 und 51,92. Ausserdem führte er Kieselfluorbaryum in $BaSO_4$ über und berechnete hieraus die Zusammensetzung von SiO_2 zu 48,025 Si, 51,975 O. Daraus ergab sich, Kieselsäure zu SiO_3 angenommen, Si = 277,8. Nach der Um-

rechnung von Gmelin-Kraut (II. 1. 722) beträgt dies für O = 16 14,816 und 14,784. Dies würde für O = 16 und Si vierwerthig einem AG. des Si entsprechen von 29,56 bis 29,63. L. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. 26) berechnen aus obiger Synthese von SiO_2 Si = 29,5 für H = 1, dagegen aus der Ueberführung des Kieselfluorbaryums (l. c. 176) Si = 26,94. Pelouze (A. 56. 202; C. r. 20. 1047) brachte eine genau gewogene Menge reines Ag in eine Flasche, löst in HNO_3, verd. mit H_2O und fällt AgCl durch die Cl-Verbindung des zu untersuchenden Elementes. $SiCl_4$ von Ebelmen gab für Ag = 1349,01 und Cl = 443,2; Si = 88,75, 89,13, 88,94; nach L. Meyer und Seubert (S. 86) 28,41. Dumas (A. 56. 202) erhielt nach derselben Methode: Wägen des $SiCl_4$ in einem Glaskügelchen, Zertrümmern desselben in H_2O, Titriren des Cl-Gehaltes mit Ag-Lsg. 14,12, 14,06, 13,96; nach L. Meyer und Seubert (l. c. 87) (für O = 8) Si = 27,95, 28,11, Schiel nach derselben Methode, aber Zersetzung in NH_3-haltigem H_2O 28,01 (A. 120. 94). C. Winkler erhielt durch Umwandlung von Si in SiO_2, Schmelzen mit KOH, mit Na_2CO_3 etc. 14,43, 14,69, 14,53. Aus allen vertrauenswerthen Bestimmungen bis 1881 berechnet Clarke (J. 1881. 7; Phil. Mag. [5] 12. 101) 28,195. Thorpe und Young (B. 20. 501c; J. 1887. 53) bestimmten das AG. aus der Quantität Kieselsäure, welche aus einem bekannten Gewichte $SiBr_4$ durch Zersetzung mit H_2O erhalten wird. Aus neun Bestimmungen ergab sich der mittlere Werth Si = 28,332 (H = 1), Maximum 28,429, Minimum 28,249).

Werthigkeit. Si ist vierwerthig. Es folgt dies aus den D.-Bestimmungen der flüchtigen Si-Verbindungen. Die Formel des Kieselsäureanhydrids ist demnach SiO_2 (vergl. auch SiO_2. Geschichtliches 2.).

Graphitförmiges Silicium.

St. Claire Deville und Wöhler betrachteten das aus Al kryst. Si, welches sie anfangs für hexagonal kryst. hielten, als eine besondere Modifikation, welche dem Graphit analog sei, und glaubten somit auch ein graphitförmiges Silicium unterscheiden zu müssen. Für solches hielten sie das durch Auflösen des bei der Elektrolyse von kieselhaltigem Fluoraluminiumfluornatrium gewonnenen Si-haltigen Al erhaltene Si (St. Claire Deville, J. 1854. 333; C. r. 39. 321, 901; J. pr. 63. 113; A. 92. 255; A. ch. [3] 43. 5), sowie das durch Reduktion von $SiCl_4$ oder $SiFl_4$ mit Na erhaltene, nachher aber mit der ganzen Glasmasse heftig geglühte Si (St. Claire Deville, J. 1855; C. r. 40. 1034) und endlich das bei Reduktion von kieselhaltigem Kryolith mittelst Na aus dem hierbei entstehenden Al-Regulus zu erhaltende Si (Wöhler, J. 1856. 346; A. 97. 266; vergl. auch St. Claire Deville, J. 1856. 347; A. ch. [3] 49. 62; über den graphitartigen Zustand des Si). Auch Cl. Winkler (J. 1864. 208; J. pr. 91. 198) hält das bei rascher Abkühlung einer vorher sehr stark erh. Si-reichen Al-Legirung erhaltene Si für graphitförmig, während es bei vorher mässiger Erwärmung und darauffolgendem langsamem Abkühlen in der Diamantform erhalten werden kann. Eine ähnliche,

dies bestätigende Beobachtung mit Al bei Weissglut siehe Warren (B. **21.** 280; Ch. N. **57.** 54; **67.** 136; Ch. C. 193. **1.** 771). Graphitartiges Si „in gut ausgebildeten schiefen Octaëdern“ soll beim Umschmelzen des „graphitförmigen“ Si mit der 12fachen Menge von Al und 2 Thln. Sn unter einer Decke von Natriumsilikat bei 2stündigem Erhitzen erhalten werden. Die Kryst. sollen aus reinem Si bestehen, welches in allen Säuren ausser HFl unlösl. und unschmelzbar ist (Warren, Ch. C. **1891.** 490; Ch. N. **63.** 46).

Graphitförmiges Si ist seiner Krystallform nach von dem octaedrischen nicht verschieden. Die Schuppen, in welchen dieses Si kryst., bestehen nach Miller (J. **1866.** 191) aus Octaëdern, an welchen zwei parallele Flächen vorzugsweise ausgebildet sind, während zwei andere parallele fehlen oder ihrer Kleinheit wegen der Beobachtung entgehen.

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten vergl. kryst. Si.

Silicium und Wasserstoff.

Entsprechend der Vierwerthigkeit des Si-Atomes, verbindet sich dieses mit 4 At. H und bildet eine dem Methan CH_4 analoge Verbindung SiH_4. Eine H-ärmere Si-Verbindung lässt bezüglich ihrer Entstehung durch H-Abspaltung aus SiH_4 Analogien mit niedrigeren Kohlenwasserstoffen (C_2H_4, C_2H_2) vermuthen.

Siliciumwasserstoff.

SiH_4; MG. 32,00; 100 Thle. enthalten 87,5 Si, 12,5 H.

Geschichtliches. Bei ihren Versuchen über das Verhalten von Al als Glied einer elektrischen Kette (Buff, A. **102.** 265) fanden Buff und Wöhler, dass Al je nach der Beschaffenheit der Flüss., in welche man es eintaucht, Analogien bald mit den schwer oxydirbaren Metallen, bald mit den Alkalien zeigte, so dass sichere Schlüsse auf sein Verhalten im Allgemeinen nicht gezogen werden konnten. Betrachtungen dieser Art gaben ihnen zunächst Veranlassung, die elektrische Einwirkung von Al auf neutrale Chloride einer Prüfung zu unterwerfen. Da Al in Lsg. von NaCl, NH_4Cl, $MnCl_2$ und $FeCl_2$ bei gewöhnlicher T. kaum, auch in der Siedehitze nur wenig angegriffen wird, so war eine Gasentwickelung an Al um so weniger zu erwarten, wenn das Metall als + Pol diente. Als Wöhler und Buff indess 1857 dies mit Si-haltigem Al versuchten, fanden sie, dass sich am + Pol doch Gas entwickelte, welches selbstentzündlich war und sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von H und SiH_4 erwies (Wöhler und Buff, A. **103.** 218). Sie fanden dies Gas wieder, wenn auch nur in geringer Menge, beim Auflösen von Si-haltigem Al in verd. HCl (Wöhler und Buff l. c.), sowie bei Anwendung anderer Si-Metalle. Trotz aller Bemühungen gelang es Wöhler nicht, das Gas rein zu erhalten. Dies gelang 1867 Friedel und Laden-

burg (A. **143**. 124) durch Zersetzung des Siliciameisensäureäthyläthers mittelst Na, einer Reaktion, bei welcher das Na unverändert bleibt und nur katalytisch wirkt.

Bildung. SiH_4 bildet sich als ein dem H beigemengtes selbstentzündliches Gas bei der Elektrolyse von Kochsalz oder anderen Metallchloridlsgn. durch einen nicht allzu schwachen elektrischen Strom unter Anwendung eines Si-haltigen Al als +Pol (Buff und Wöhler, A. **103**. 218; J. **1857**. 166). — SiH_4 wird ferner mit H gemischt erhalten beim Auflösen von Si-Metallen in verd. HCl oder H_2SO_4, so des Siliciumaluminium (Buff und Wöhler, A. **103**. 218; J. **1857**. 166), des Siliciummangan (Wöhler, A. **106**. 56) und des Siliciummagnesium (Wöhler und Martius, A. **107**. 112; Geuther, Jen. Zeitschr. II. 203; J. pr. **94**. 424; J. **1865**. 187; Wöhler, A. **137**. 369; J. **1866**. 191). — Bildet sich ferner aber auch in geringer Menge bei der trockenen Zersetzung von Siliciameisensäureanhydrid (Buff und Wöhler, A. **104**. 101).

Darstellung des mit H gemischten Gases. Man stellt das mit H gemischte Gas am besten nach der zweiten Methode dar und benutzt hierzu als Ausgangsmaterial Siliciummagnesium. 40 g geschmolzenes $MgCl_2$ (vergl. hierüber unter Mg), 35 g scharf getrocknetes Fluorkieselnatrium und 10 g geschmolzenes NaCl werden in einer heissen Reibschale fein gerieben, innig gemischt, in ein erw. verschliessbares Glas geschüttet und dann 20 g rasch in möglichst kleine Stücke geschnittenes Na hinzugegeben und mit dem Pulver durch Schütteln gemengt. Zugleich hat man einen hessischen Tiegel zum vollen Glühen gebracht, in welchen jenes Gemenge auf einmal eingeschüttet wird. Nachdem man ihn bedeckt hat, verstärkt man das Feuer, worauf sich die bald eintretende Reaktion durch wiederholtes prasselndes Geräusch zu erkennen gibt. Sobald dies aufgehört hat und keine Na-Flamme mehr unter dem Deckel hervorbrennt, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt erkalten und zerschlägt ihn. Er enthält eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkeleisenschwarzen Blättchen nnd Kügelchen erfüllt ist. Sie dient unmittelbar zur Entwickelung von SiH_4-Gas (Wöhler, A. **107**. 112). Aehnliche Massen erhält man auch, wenn statt Fluorkieselnatrium ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas angewendet wird, oder statt $MgCl_2$ geschmolzenes Chlormagnesiumchlornatrium, bereitet durch Auflösen von MgO in HCl, Zumischen von 0,25 NaCl, Abdampfen, Trocknen und Schmelzen (Wöhler, A. **107**. 112).

Eine sehr gute Methode zur Darstellung von Siliciummagnesium, welches sehr heftig SiH_4 entwickelt, ist folgende: Man bringt auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas geschmolzenes Kochsalzpulver, schüttet darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches von 7 g Kieselfluornatrium und 2,5 g NaCl-Pulver, legt darauf 2,5 g Mg und bedeckt nun mit dem übrigen Gemisch das Mg. Man erh. den Tiegel rasch in einem Windofen, nimmt ihn erst 5 bis 8 Minuten nach der hörbaren heftigen Reaktion aus dem Feuer, rührt mit einem thönernen Pfeifenstiel um und lässt bedeckt erkalten. Die nach dem Zerschlagen des Tiegels erhaltene Mg-Kugel wird in Salmiaklsg. rasch

gelöst, wobei die Kryst. von Siliciummagnesium als schwerer lösl. zurückbleiben. Man erhält so bleigraue, wahrscheinlich reguläre Octaeder von der Zusammensetzung $SiMg_2$. Um reines Siliciummagnesium (Zusammensetzung $SiMg_2$) zu erhalten, ist sehr darauf zu achten, dass die NH_4Cl-Lsg. nicht ganz ohne Einwirkung auf dasselbe ist, es empfiehlt sich, die Lauge häufig zu wechseln (A. Geuther, J. pr. **95**. 427).

Als Material zur Bereitung von SiH_4 kann ferner das Reaktionsprodukt zwischen SiO_2 und Mg dienen, welches ebenfalls im Wesentlichen aus Siliciummagnesium besteht. Man erh. fein gepulverten und getrockneten Quarzsand im Verhältniss der Gleichung: $SiO_2 + 4Mg = SiMg_2 + 2MgO$, also etwa 1 g Sand mit 1,5 g Mg-Pulver, in einem Reagensrohre über der Bunsenflamme; die Reduktion tritt unter intensiver Lichterscheinung ein und man erhält ein bläuliches, halbgeschmolzenes Reaktionsprodukt, welches alle Reaktionen des Siliciummagnesium zeigt (Gattermann, B. **22**a. 186).

Um das Gas zu entwickeln, schüttet man die nach einer dieser Methoden bereitete Masse gröblich zerstossen in eine kleine zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung mit einem bis auf den Boden reichenden Eingussrohr, die andere mit einem weiteren und kurzen Ableitungsrohr versehen ist. Man füllt sie ganz mit H_2O an und senkt sie in die Wanne bis unter die Oberfläche des H_2O, so dass auch das Ableitungsrohr mit H_2O erfüllt ist und nirgends eine Luftblase zurückbleibt. Nachdem man über die Mündung des Ableitungsrohres eine mit H_2O gefüllte Glocke gestellt hat, giesst man durch das Trichterrohr nach und nach mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen mit eingegossen werden, konz. HCl ein. Das Gas entwickelt sich mit grosser Heftigkeit und unter Bildung eines starken Schaumes, der unvermeidlich bis in die Glocke übergeführt wird, sich aber nach kurzer Zeit so absetzt, dass man das Gas frei davon in eine andere Glocke überfüllen kann. Diese ganze Operation muss mit Anwendung von ausgekochtem H_2O vorgenommen werden, denn über lufthaltigem H_2O wird das Gas nebelig und verliert in Kurzem seine Selbstentzündlichkeit (Wöhler, A. **107**. 112).

Als Ausgangsmaterial zur Bereitung von H-haltigem SiH_4 nach der Methode von Gattermann kann man auch mit grösstem Vortheil anstatt des Quarzes gepulvertes Glas anwenden, man erhält dann ein relativ viel grössere Quantitäten SiH_4 entwickelndes Gemenge, dessen Wirksamkeit offenbar auf der Anwesenheit von Siliciumnatrium beruht (R. L.). Siliciumcalcium, welches sich hierbei auch bildet, ist nicht sehr wirksam (Geuther, J. pr. **95**. 424).

Die Darstellung des reinen Gases geschieht durch Zersetzung des Siliciameisensäureäthyläthers (erhalten durch Zersetzung von $SiHCl_3$ mittelst absoluten Alk., siehe $SiHCl_3$) mittelst Na. 5 g des Aethers werden in ein Röhrchen gebracht, das mit einer Gasableitungsröhre verbunden ist; dann wirft man Na in die Röhre und erw. Der Aether zerfällt hierbei in normalen Orthokieselsäureäthyläther und SiH_4, ohne dass das Na verändert wird, nach der Gleichung: $4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$ (Friedel und Ladenburg, A. **143**. 126; C. r. **64**. 359; A. ch. [4] **23**. 437; J. **1867**. 201).

Physikalische und chemische Eigenschaften. In reinem Zustande. Farbloses, unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher T. nicht selbstentzündliches Gas; doch reicht eine sehr geringe T.-Erhöhung hin, eine Entzündung zu bewirken. Nähert man über Hg aufsteigenden Blasen des Gases eine heisse Messerspitze, so verbrennt dasselbe augenblicklich unter lebhaftem Knall, wenn es schon mit Luft gemengt war. Die so bewirkte Erwärmung des Hg reicht hin, die folgenden Blasen zu entzünden. Auch bei Verminderung des Druckes um 100 bis 150 mm wird es selbstentzündlich, sowie bei Verdünnung mit H (Friedel und Ladenburg, A. **143.** 124).

Die chemische Zusammensetzung des Gases ergibt sich durch Zersetzung mittelst konz. Lsg. von KOH

	Vol. des Gases vor der Zersetzung	Vol. des Gases nach der Zersetzung	Verhältniss beider
I.	4,8	18,5	3,86
II.	1,9	7,6	4,00
III.	2,8	11,1	3,96

Das Gas enthält also auf 1 At. Si 4 At. H (Friedel und Ladenburg l. c.). Ogier (J. **1879.** 71; C. r. **88.** 236) verflüssigte SiH_4 in dem Apparate von Cailletet.

t	p	Zustand
10°	200 bis 300 Atm.	Gas
0	150 „ 200 „	—
—1	100	flüss.
—5	70	„
—11	50	„

Der kritische Punkt liegt hiernach nahe bei 0°. Beträgt bei gewöhnlicher T. der Druck über 50 Atm., so bedingt die Abkühlung durch Ausdehnung die Bildung von dichten Nebeln und es fliesst an den Glaswänden kondensirter SiH_4 herab.

Verbrennungswärme 324300 cal., hieraus ergibt sich die Bildungswärme $Si + H_4 = SiH_4 = +24800$ cal. (Ogier, J. **1879.** 119; C. r. **88.** 911; Bl. [2] **32.** 116). Zersetzt sich quantitativ mit KOH nach: $SiH_4 + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 8H$ (Friedel und Ladenburg l. c.).

In unreinem Zustande. Viele Eigenschaften des unreinen, mit H gemischten Gases werden ohne Zweifel auch dem reinen Gase zukommen. Das unreine Gas ist selbstentzündlich und brennt mit weisser, leuchtender Flamme, indem sich am Rande der Ausmündung des Gasleitungsrohres ein weisser Anflug von SiO_2 bildet. Hält man eine Scheibe von Porzellan in die Flamme, so bildet sich ein bräunlichgelber bis chokoladebrauner Fleck von Si. Es ist in H_2O und Säuren unlösl., lösl. in KOH unter Gasentwickelung. Desgleichen bildet sich ein Si-Spiegel beim Durchleiten des Gases durch ein glühendes Rohr (Wöhler und Buff, A. **103.** 222). Diese Zersetzung findet schon über 400° statt (Ogier, J. **1879.** 231; C. r. **89.** 1068). Mehrere Metalllsgn. werden von dem Gase gefällt: $CuSO_4$ unter Bildung einer dunkelkupferfarbenen Haut, wohl Siliciumkupfer; dies verwandelt sich bei Luftzutritt rasch in $CuSiO_3$; $AgNO_3$ unter Bildung von Siliciumsilber und

Ag; $PdCl_2$ unter Bildung von metallischem Pd. Es wirkt nicht ein auf $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $PtCl_3$ (Wöhler, A. **107.** 116); $AgNO_3$-Papier wird von dem Gase geschwärzt (wichtig für die Prüfung auf As nach der Methode von Gutzeit mittelst des Fleckes auf $AgNO_3$-Papier). Der Fleck röthet Lackmuspapier. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach: 1. $SiH_4 + 8AgNO_3 = (SiAg_4.4AgNO_3) + 4HNO_3$; 2. $(SiAg_4.4AgNO_3) + 4H_2O = 8Ag + Si(OH)_4 + 4HNO_3$ (G. Buchner, B. **1885.** 317; J. **1885.** 458; Ch. Z. **9.** 484). PCl_3 und PCl_5 sind ohne Einwirkung; $SbCl_5$ und $SnCl_4$ bilden $SiCl_4$ (R. Mahn, J. **1869.** 248; Jen. Zeitschr. **5.** 158). Bildet mit J SiJ_4 und $SiHJ_3$; reagirt mit Br vielleicht analog (R. Mahn l. c.); bildet durch Einwirkung der elektrischen Ueberströmung eine H-ärmere Verbindung (J. Ogier, J. **1879.** 231; C. r. **89.** 1068).

Andere Siliciumwasserstoffe.

Das durch Reduktion von $SiFl_4$ mittelst K dargestellte amorphe Si ist sehr leicht entzündlich. Auch nach dem Behandeln der Masse mit H_2O ist diese Entzündlichkeit in hohem Masse vorhanden und beruht nicht auf Anwesenheit von metallischem K. Das Si, welches man erhält durch Einwerfen des Reaktionsproduktes in H_2O, ist daher vielleicht ein Siliciumhydrür oder enthält wenigstens ein solches. Es scheidet bei höherer T. H ab und verliert dann seine Brennbarkeit (vergl. Amorphes Si) (Berzelius, P. A. **1.** 212). Die Existenz dieser Verbindung bezweifelt H. Deville (A. ch. [3] **49.** 62), doch ohne besondere Versuche darüber angestellt zu haben.

Man erhält einen festen Körper von gelber Farbe, welcher eine H-ärmere Si-Verbindung darstellt, durch Einwirkung der elektrischen Ueberströmung auf reinen SiH_4. Derselbe verbrennt bei mässigem Erhitzen an der Luft unter Funkensprühen; durch Schlag oder Stoss mit einem harten Körper findet plötzliche Verbrennung statt. Er entflammt sich in der Kälte im Cl-Gase. Vorsichtig in einer Atmosphäre von H oder N erh., wird selbstentzündliches SiH_4 gebildet. Ein stärkeres Erhitzen veranlasst die Abscheidung von Si unter Entwickelung von SiH_4 (J. Ogier, J. **1879.** 231; C. r. **89.** 1068).

Silicium und Sauerstoff.

Es ist nur die Verbindung SiO_2, das dem Kohlensäureanhydrid entsprechende Kieselsäureanhydrid, bekannt.

Kieselsäureanhydrid.

Kieselsäure, Kieselerde, Siliciumdioxyd.

SiO_2; O=Si=O; MG. 60,22; 100 Thle. enthalten 47,00 Si, 53,00 O.

SiO_2 ist in kryst. und amorphem Zustande bekannt.

Geschichtliches. I. Kenntniss der Kieselsäure. Der Quarz ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und wurde im Alterthum

mit dem Namen „Krystall“ bezeichnet. Wie dieser Name schon andeutet (κρύσταλλος = Eis), hielt man ihn für verdichtetes H_2O, nach Diodor (30 v. Chr.) entstanden durch Einwirkung des Feuers, nach allgemeinerer anderer Ansicht (Plinius, Seneca jun., Isidorus) durch starke Kälte. Erst Agricola (16. Jahrh.) bemerkt demgegenüber, dass er nach dieser Entstehungsweise leichter sein müsse als H_2O, und bestreitet allgemein, dass aus H_2O irgend eine steinige Materie entstehen könne. Indess hielten Boyle, Bartholin, Henkel, Leibniz u. A. den Quarz doch noch für irgendwie kryst. H_2O.

Als gemeinsamer Grundstoff der zur Glasbereitung angewandten Mineralien wurde die Kieselsäure zuerst von Becher erkannt und mit dem Namen terra vitrescibilis belegt, während die Anwendung von Sand und Soda zur Glasfabrikation schon so alt sein muss, wie die Kenntniss des Glases (Aegypten). Sie werden von Plinius ausdrücklich als Bestandtheile des Glases angeführt, der zugleich berichtet, dass in Indien Glas auch aus „Krystall“ gemacht werde. Die Schmelzbarkeit von Bergkrystall mit Weinstein wird von Porta 1567, die des Kieselsteines von Agricola (De re metallica) erwähnt. van Helmont wusste 1640, dass Säuren aus der wässerigen Lsg. von Kiesel in Alkali ersteren mit dem ursprünglichen Gewichte wieder niederschlagen. Glauber lehrte die Lsg. von Kaliumsilikat nach dieser Methode aus Kiesel, Sand und Weinstein bereiten und gab ihr den Namen Oleum oder Liquor silicum (Kieselfeuchtigkeit) und kannte die Niederschläge derselben mit Metallsalzlsg. Die Analyse von kieselhaltigen Mineralien durch Glühen mit Alkalikarbonat lehrte zuerst Bergman (De terra gemmarum 1780. Opusc. II. 72; vergl. auch De terra silicea. Opusc. II. 1). Die Aufschliessung der Silikate durch Aetzalkalien rührt von Klaproth 1790 her. Das Gelatiniren kieselhaltiger Verbindungen mit Säuren studirte zuerst Swab 1758 und Bergman (Ueber vulkanische Mineralien). Weitere Arbeiten über Kieselsäure sind: Fällung der Kieselsäure aus der Lsg. (Kaliumsilikat) durch Säuren, und Lsg. im Ueberschuss der Säure, Scheffer (Vorlesungen, herausg. von Bergman), J. C. Meyer in Stettin 1775, Bergman 1779. Das Vorkommen der Kieselerde im Quellwasser wurde zuerst von Bergman nachgewiesen (Dissertation über die Upsalaer Quellen). Den Gehalt der vulkanischen Quellen von Island an SiO_2 entdeckte Black 1794.

Die Kieselerde wurde lange Zeit für den Grundstoff der anderen Erden gehalten, obwohl sie keine neutralisirende Wirkung auf Säuren ausübte. Schon Tachenius 1666 bemerkte, dass der Kiesel eher saure Eigenschaften besitze, da er sich mit Alkali verbinde, ebenso Winterl (Anfang des 19. Jahrh.). 1811 erklärte Smithson und fast gleichzeitig auch Berzelius den Kiesel für eine schwache Säure. Letzterer zeigte 1814, dass sich SiO_2 in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinige, und dass die kieselhaltigen Mineralien sich als „kieselsaure Salze“ ansehen lassen. Das hypothetische „verglasbare“ Element von Becher hielten Buffon, Maquer u. A. als am reinsten im Kiesel vorhanden, so dass die anderen Erden nur Abänderungen desselben seien und durch Umwandlung entstanden.

Erst Lavoisier meinte, dass die Kieselerde wohl als zusammengesetzt zu betrachten sei, ohne indess über deren Bestandtheile Vermuthungen zu äussern. Erst nachdem 1808 für die meisten Erden

nachgewiesen war, dass sie aus Metall und O bestehen, nahm man dies auch für die Kieselerde an, ohne jedoch das enthaltene Metall in reinem Zustande erhalten zu können. H. Davy's Versuche, dieselbe durch K zu reduziren, gaben ungenügende Resultate. Erst nachdem Berzelius 1823 (P. A. 1. 169) Si aus Kieselfluoralkali durch K reduzirt hatte (vergl. Si, Geschichtliches) wurde die Zusammensetzung der Kieselerde durch Synthese endgültig festgestellt und das empirische Verhältniss zwischen O und Si genau ermittelt. Als Formel der Kieselerde schlug Berzelius SiO_3 vor, indem er ausdrücklich darauf hinwies, dass man die nähere Kenntniss der Krystallform derselben abwarten müsse, um aus dieser die Resultate über die Anzahl der Atome zu ziehen, welche sie zusammensetzen (vergl. auch Kopp, Geschichtliches III u. IV).

II. Erkenntniss der Formel der Kieselsäure (und Werthigkeit von Si). Die Formel der Kieselsäure (W. von Si) bildet den Gegenstand langjähriger Untersuchungen. Berzelius stellte 1824 die Formel SiO_3 als die wahrscheinlichste hin (siehe oben), indem er darauf hinwies, dass das einfachere Verhältniss SiO bei den Silikaten zu unwahrscheinlichen Formeln führt.

Durch Einwirkung von H_2S auf Chlorsilicium erhielt Pierre Verbindungen von S, Cl und Si, deren Formeln sich am einfachsten gestalteten, wenn man für Chlorsilicium die Formel $SiCl_3$ (für Kieselerde also SiO_3) annahm (Si = 21), während sie sehr komplizirt wurden, wenn man hierfür die Formeln SiCl und SiO (Si = 7) und $SiCl_2$ und SiO_2 (Si = 14) (O = 8) annahm (Pierre, J. **1847/48.** 399; **26.** 523). Auch Kopp trat dieser Ansicht bei, weil die Differenzen der Sied. des Chlorids und Bromids, seiner Ansicht nach, dem Ersatz von 3 At. Br durch 3 At. Cl entsprachen (Kopp, J. **1847/48.** 399; A. **67.** 356). Aus dem H_2O-Gehalt des 18 Tage lang bei 100° getrockneten Kieselsäurehydrates, welches der Formel $4SiO_2 + H_2O$ (O = 8) entspricht, schloss Fuchs, dass die wahre Formel der Kieselsäure SiO_2 (O = 8) sei (Fuchs, J. **1852.** 369; A. **82.** 119). Reinsch (J. **1854.** 338; N. J. Ph. **2.** 370) schlug vor, die Formel der Kieselsäure SiO (O = 8) zu schreiben. 1856 hob dann Kopp hervor, dass die SG. der gas- oder dampfförmigen Si-Verbindungen für das AG. Si = 14,2 sprechen, (Chlorsilicium = $SiCl_2$, Kieselsäure = SiO_2), dass hingegen der von ihm früher angeführte Beweis für die Formel $SiCl_3$ aus den Sied.-Differenzen (siehe oben) nicht mehr haltbar sei, da diese Differenz bei Ersatz von Cl durch Br häufig eine geringere sei, als der früher angenommene Werth x.32° (Kopp, J. **1856.** 53, 352; A. **98.** 265; J. pr. **68.** 444).

Aus der Bestimmung der Menge CO_2, welche aus Karbonaten durch Kieselsäure ausgetrieben wird, sowie aus der H_2O-Menge, welche beim Schmelzen von Kieselsäure mit Alkalihydraten entweicht, die beide, je nach Anwendung von Kali, Natron oder Lithion, verschiedene Werthe ergaben, schloss dann Yorke, Kieselsäure könne, je nach der Anwesenheit von H_2O oder der Natur der verhandenen Base, verschiedene Aequivalentgewichte haben (Yorke, J. **1857.** 161; Phil. Trans. **1857.** 533). Bödeker erörterte hierauf, dass sowohl nach der D. der Si-Verbindungen, sowie nach der spez. Wärme sich für Chlorsilicium die Formel Si_2Cl_4 (Si = 14) (einer Kondensation des Dampfes auf 4 Vol. entsprechend), für Kieselsäure Si_2O_4 (Si = 14) mit grösster Wahrscheinlichkeit ergebe (Bödeker, Die gesetzmässigen Be-

ziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit und der spez. Wärme der Gase. Göttingen 1857. Auszug in Göttinger Nachr. **1857.** 11: A. **104.** 205; Ch. C. **1858.** 210; J. **1857.** 162; siehe auch Bödeker, Die Zusammensetzung der natürlichen Silikate. Göttingen 1857).

Den Gründen für die Formel der Kieselsäure SiO_2 (Si = 14, O = 8) fügte dann Marignac die Beobachtung hinzu, dass die Fluorsiliciumdoppelsalze, mit den entsprechenden Salzen des Zinnfluorids ($SnFl_2$; Sn = 59, Fl = 19) isomorph sind (Marignac, J. **1858.** 144; C. r. **46.** 854; A. **107.** 94; J. pr. **74.** 161). Ebenfalls aus Gründen der Isomorphie der Kieselsäure mit Zinnstein SnO_2 (Sn = 59, O = 8) und Rutil TiO_2 (Ti = 24, O = 8) nahm G. Rose die Formel SiO_2 (Si = 14, O = 8) an, nach welcher der Zirkon als eine Verbindung zweier isomorpher Oxyde $SiO_2.ZrO_2$ (O = 8) zu betrachten sei, während der Auerbachit dieselben Oxyde in einem andern Verhältniss ($3SiO_2.2ZrO_2$) enthalte (G. Rose, J. **1859.** 150; P. A. **107.** 602). Ansichten von Delffs und Odling vergl. J. **1859.** 151. Gegen die Formel SiO_2 machte Scheerer geltend, dass man beim Zusammenschmelzen von Alkalikarbonat und Kieselsäure Silikate erhält, deren Zusammensetzung sich einfacher unter Annahme der Formel SiO_3 (Si = 21, O = 8) ausdrücken lasse (Scheerer, J. **1860.** 142; A. **116.** 129), während Kühn gleichzeitig die Gründe, welche für die Formel SiO_2 sprechen, zusammenstellte (Kühn, J. **1860.** 144; A. P. [2] **101.** 257). Die Schlussfolgerungen Scheerer's bestritt Lavroff (Z. **1861.** 72; J. **1860.** 53, 144).

Die unseren heutigen Ansichten entsprechende Formel der Kieselsäure wurde 1860 zuerst von Wurtz ausführlich entwickelt. Er erörterte, dass, wenn Si = 28 ist und dieses Element als vierwerthig betrachtet wird, es dann nach Analogie mit anderen mehratomigen Radikalen möglich erscheint, dass ausser dem normalen Kieselsäurehydrat (SiO_4H_4; O = 16) noch andere Säuren existiren, welche durch Vereinigung mehrerer Mol. des ersteren Hydrats unter Elimination von H_2O entstehen, und dass hierauf die komplizirte Zusammensetzung und die Mannigfaltigkeit der Silikate beruhe (Polykieselsäuren) (Wurtz, J. **1860.** 144; Rep. Chim. **2.** 449; Z. **1861.** 50). Regnault bestimmte die spez. Wärme des kryst. und geschmolzenen Si im Durchschnitt zu 0,1774. Hieraus würde sich das AG. Si = 17,5 berechnen und die Formel der Kieselsäure Si_2O_5 ergeben. Indessen hebt er selbst die Möglichkeit hervor, dass Si ähnliche Anomalien bezüglich der spez. Wärme zeige, wie C (Regnault, J. **1861.** 28; A. ch. [3] **63.** 5; A. **121.** 237). Unter der Annahme, dass das von Regnault benutzte Si Al-haltig gewesen sei, glaubte Scheerer diese Bestimmung für seine schon früher ausgesprochene Ansicht (Si = 21, SiO_3) verwerthen zu können (Scheerer, J. **1861.** 28). In einer ausführlichen Abhandlung trat Scheerer abermals für die Formel SiO_3 ein (Scheerer, J. **1864.** 210; J. pr. **91.** 424), während Weltzien (J. **1864.** 211; Systematische Uebersicht der Silikate. Giessen 1864) im Anschluss an die Wurtz'schen Ansichten eine ausführliche Theorie der Silikate gab. Durch die Untersuchung der Silikons und Leukons, sowie die Entdeckung des Siliciumoxyds aus Siliciummagnesium, welches er zunächst für „niedrigere Oxydationsstufen“ von Si betrachtete, glaubte Geuther ebenfalls zu Si = 21 und der Formel SiO_3 (O = 8) zu gelangen, ohne indess an dieser Formel später festzuhalten (Geuther,

J. **1865**. 192; Jen. Zeitschr. **2**. 203; J. pr. **95**. 424; vergl. auch Scheerer, J. **1865**. 192; J. pr. **94**. 321). Für die Formel SiO_2 führte dann Ordway noch an, dass eine grosse Zahl von Silikaten mittelst derselben wahrscheinlichere Formeln erhalten, als wenn Si = 21 gesetzt wird, wobei diese Verbindungen vielfach in unwahrscheinlicher Weise als basische Salze erscheinen würden. Auch die Bildungswärme des Na-Salzes in viel H_2O spräche für SiO_2 (Ordway, J. **1865**. 192; Sill. Am. [2] **40**. 187). Die Untersuchungen der zahlreichen flüchtigen Si-Verbindungen bezüglich ihrer D. lassen keinen Zweifel an der Vierwerthigkeit von Si (Si = 28) und somit an der Formel SiO_2 für Kieselsäureanhydrid.

Krystallisirtes Kieselsäureanhydrid.

Vorkommen. Findet sich in der Natur in zwei Formen: 1. rhomboëdrisch, trapezoëdrisch, tetartoëdrisch; 2. rhombisch. In ersterer Form hauptsächlich als Quarz und dessen Abarten, in letzterer als Tridymit und dessen Abarten. Eine dritte Form, der Asmanit, wird jetzt als Tridymit aufgefasst.

1. **Quarz** ist ein Hauptbestandtheil der Erdrinde. Er bildet als Quarzit, Sand und Sandstein nicht nur für sich grosse Massen, sondern ist ein Hauptgemengtheil der primären und sekundären Felsarten, welche die Hauptmasse der Erdrinde ausmachen. Zum Quarz gehören: Bergkrystall, klare, durchsichtige, wasserhelle Quarzkryst. Findet sich als Auskleidung linsenförmiger Spalten, Hohlräume im kryst. Schiefer (Krystallkeller), namentlich in den Alpen (Berner Oberland, Zinkenstock), ferner in den Salzthonen der Pyrenäischen Halbinsel (Beaugey, Ch. C. 1890. **1**. 341; Bl. Soc. franç. Min. **12**. 393); als Material der Drusen in dem Buntsandstein von Waldshut (Baden) (F. F. Gräff, Ch. C. 1890. **1**. 53; Z. Kryst. **15**. 376). Vorkommen als Fremdling in Lamprophyren (F. Becke, Ch. C. 1890. **2**. 769; Tschermak, Min. und Petr. Mitth. **11**. 271). In dem Melaphyr vom Weissenberge bei Obernkirchen unweit St. Wendel finden sich Quarzkryst., welche auf den Flächen des Gegenrhomboëders blauen Farbenschiller zeigen (F. E. Reusch und G. vom Rath, J. **1874**. 1243; P. A. Jbbd. **1874**. 532). Ueber die Obersteiner Schillerquarze vergl. H. Laspeyres (J. **1873**. 1149; J. Min. **1873**. 941; **1874**. 49, 261; J. **1874**. 1243). Hyacinthrothe Quarze aus einem Melaphyr von der Vette di Viesena, Südtirol Doelter (J. **1875**. 1206; Min. Mitth. **1875**. 178). Primärer Quarz findet sich in gewissen Basalten, bei deren Bildung vielleicht die Mitwirkung von Wasserdampf unter hohem Druck anzunehmen ist (J. P. Iddings, Ch. C. **1891**. 729), im Val Malenco in negativen Trapezoëdern (E. Artini, Ch. C. 1891. **2**. 875), in einer grossen Obsidianklippe in Yellowstone-National-Park als vulkanisches Gebilde (J. P. Iddings, Ch. C. 1891 **2**. 876), aus Orthoklas entstanden als Träger von Rutil im Orthoklas vom West-Cheyenne-Cañon, El Paso County, Colorado (F. A. Genth, Ch. C. 1892. **2**. 986; Sill. Am. [3] **44**. 281), in Ottawa (G. Kunz, Ch. C. 1892. **1**. 915; Z. Kryst. **19**. 478), in wasserklaren Kryst. in Gehäusen von Natica in

Siebenbürgen (A. Koch, Ch. C. 1892. 1. 1036; J. Min. 1892. 1. 39), kommt zu Placerville, Eldorado-County, Kalifornien, bis 30 kg schwer vor (G. F. Kunz, Ch. C. 1892. 2. 753). Eine einzige Krystalldruse in Alexander-County, Nordkarolina, lieferte gegen 500 kg Quarz, darunter 200 kg gute Kryst. (Hidden, J. **1883**. 1838; Z. Kryst. **9**. 80); ein Krystallkeller am Zinkenstock lieferte im Jahre 1735 Kryst. von zusammen 1000 Ctr. Sehr klare Bergkrystalle stecken zuweilen in Klüften des weissen Marmors von Carrara.

Besonders grosse Bergkrystalle. Von der Insel Madagaskar kamen früher riesige Exemplare bis zu 8 m Umfang. Ein Bergkrystall aus einer Silbergrube in Mexiko hatte einen Umfang von 893 mm, eine Höhe von 596 mm und ein Gewicht von 87 kg (Vattemare, J. **1858**. 689; C. r. **47**. 166). Die schönsten und grössten Bergkrystalle (131 und 86 kg) Amerikas stammen von Chesnut-Hill, Nordkarolina, und von Alaska (G. F. Kunz, Ch. C. 1893. 1. 900; J. Min. **1892**. 497).

Rauchquarz, Rauchtopas, Rauchbrauner Quarz. Die grössten Rauchquarze wurden 1868 am Tiefen Gletscher im Kanton Uri gefunden. Bekannt durch seine Rauchtopase ist der Pikes-Peak; grösster Kryst. von mehr als 4 Fuss Länge (G. F. Kunz, Ch. C. 1893. 1. 900; J. Min. **1892**. 497). — Morion, schwarzer Quarz. — Citrin, gelber, durchsichtiger Quarz. — Amethyst, violblaue, durchsichtige Krystalle, findet sich als Auskleidung hohler Achatkugeln und auf Gängen bis zu 9 cm gross in Three-Mile-Gulch bei Helena, Montana (G. Kunz, Ch. C. 1892. 1. 915; Z. Kryst. **19**. 478). Der meiste Amethyst wird in Form von grossen Geröllen in Brasilien gefunden. — Gangquarz, nach seinem Vorkommen in Gängen benannt. Findet sich in Quarzgängen in dem Kohlenbecken von St. Etienne (P. Ternier, Ch. C. 1891. 1. 424), in den „Quarzkuchenlagern“ von Guda, Norwegen (H. Bäckström, Ch. C. 1892. 1. 791), als Quarzlinsen, grünlichweisse Massen als Erzträger, im Leogang bei Salzburg (L. Buchrucker, Ch. C. 1891. 2. 138), in dem Quarzgange von Beudell bei Tirschenreuth. Entblösste Quarzgänge, 100 Fuss hohe Mauern bildend, in Arizona. Lagerquarz und Trümmerquarz erscheinen auch oft auf sekundärer Lagerstätte in Form von Geröllen, Geschieben, Sand, als grobes oder feines Pulver in thonigen Ablagerungen und dementsprechend in Konglomeraten, Sandsteinen und Thonschiefern, ferner als Quarzsand in Monte Soratte neben nur sehr wenig Kalifeldspath und Glimmer (Giovanni Giorgis, Ch. C. 1891. 2. 871). — Faserquarz, parallelfaserige Platten, welche ihr Gefüge von Fasergyps, Faserkalk etc. bei ihrer Bildung durch Pseudomorphose ererbt haben. Faserquarz von Wettin bei Halle. — Zellquarz mit deutlichen Abformungen von Zellen, Kalk, Kalkspath u. s. w. findet sich in den kryst. Schiefern der Alpen. — Sternquarz, radialstänglich, in Storchenbach in Böhmen.

Durch Farbe oder Einschlüsse charakterisirte Varietäten sind: Milchquarz, weiss, undurchsichtig. — Rosenquarz. Vorkommen in einem Feldspathbruch (Einlagerung in Gneiss oder Granit) (vergl. J. F. Kemp, Ch. C. 1890. 2. 263; Sill. Am. [3] **40**. 75). — Prasem, grüner, von Breitenbrunn, Strahlstein enthaltend. — Katzenauge, grünlichbraun, parallel gelagerte Amiantfasern enthaltend, in Ostindien, Hof u. s. w. — Tigerauge, mit Brauneisenerz gemengter Quarz, pseudomorph nach faserigem Krokydolith, findet sich im Griqualand,

Südafrika (G. G. Hepburn, J. **1887**. 457; Ch. N. **55**. 240). — Aventurin, gelb, roth oder braun, enthält Glimmerschüppchen und zeigt feine Risse; Altai. — Saphirquarz, blau, Fasern von Krokydolith umschliessend (Gölling). — Eisenkiesel, durch Brauneisenstein oder Rotheisenstein gelb bis braun gefärbter Quarz, findet sich zu Eibenstock, Johann-Georgenstadt. — Stinkquarz stinkt beim Reiben oder Schlagen in Folge eines Bitumengehaltes. Osterode am Harz.

Der in Felsarten in grosser Menge auftretende Quarz wird nach Vorkommen etc. in mehrere Arten unterschieden. — Porphyrquarz im Quarzporphyr. — Granitquarz, wesentlicher Gemengtheil vieler Granite und Gneisse. — Lagenquarz in kleinkörnigen Lagen in manchen Gneissen und Glimmerschiefern, für sich den schieferigen oder plattigen Quarzit bildend. — Trümmerquarz, körniger Quarz in Kieselgesteinen, kryst. Schiefern, Trümmer bildend. — In Transvaal findet sich ein goldhaltiger Quarz (Analyse vergl. unter Zusammensetzung) (Ph. Holland, J. **1887**. 452; Ch. N. **56**. 271). Als Imprägnation findet sich Quarz in primären und sekundären Gesteinen. — Kieselglas; geschmolzener Quarz, das Bindemittel der Blitzröhren, findet sich ferner im Obsidian.

Zum Quarz werden endlich noch einige dichtere Arten gezählt, welche den Uebergang zur Chalcedongruppe bilden. Hornstein, auf Gängen Pseudomorphosen bildend, auch als Versteinerungsmaterial in Freiberg und Schneeberg in Sachsen, bald in Form von Thierresten, bald als Holzstein mit Pflanzentextur. Trümmerartig, ferner in Lagern zwischen sedimentärem Gestein, besonders zwischen Mergelschichten bildet Hornstein den Uebergang zu Kieselschiefer, der als dichtschichtige Ablagerung auftritt. — Lydit, durch beigemengte Kohle schwarz gefärbter Kieselschiefer. — Jaspis, Hornstein von starker Eisenfärbung; kugelige Bildungen in der Libyschen Wüste, im Nilbett etc.

2. In mikrokryst. Form findet sich Quarz als **Chalcedon**; feinkörnige Masse, zuweilen Opal (amorphes SiO_2) enthaltend. Häufig Pseudomorphosen nach Kalkspath und Flussspath bildend. Reine Stücke aus Island und von den Faröern. Farbiger Chalcedon findet sich an vielen Orten. Nach der Farbe unterscheidet man Carneol, gelblichroth, unterste Auskleidung der Drusenräume in dem Buntsandstein von Waldshut, Baden (F. F. Gräff, Ch. C. 1890. **1**. 53; Z. Kryst. **15**. 376); — Sarder, braun, im durchfallenden Licht blutroth. — Chrysopras, apfelgrün. Plasma, lauchgrün bis berggrün. Heliotrop, ebenso mit rothen Punkten. Kascholong, trüber Chalcedon, häufig kompakt, bisweilen locker.

Die verschiedenen Arten von Chalcedon bilden ziemlich dicke Auskleidungen von Hohlräumen öfters in Eruptivgesteinen, auch Füllungen von Klüften in Silikatgesteinen. Durchscheinende Chalcedonhohlkugeln mit H_2O-Inhalt, Enhydros finden sich mit beweglicher Libelle in Yuaquina-Bay und Astoria an der Küste von Oregon (G. Kunz, Ch. C. 1892. **1**. 915; Z. Kryst. **19**. 473). Gemenge von Chalcedon und Quarz, nebst verschiedenen Beimengungen bilden den Achat. Nach der Zeichnung unterscheidet man Bandachat, Wolkenachat, Korallenachat, Punktachat; Einschlüsse von Chlorit veranlassen das Aussehen von Moosachat. Schöne Achate finden sich in Brasilien, Uruguay, früher auch

bei Oberstein und Vicenza, Sachsen, Ungarn, Siebenbürgen. — Holzachate finden sich in den sogen. versteinerten Wäldern im Chalcedony-Park an der Atlantic-Pacific-Bahn und bei Los Cerrillos, Neumexiko (G. Kunz, Ch. C. 1892 **1.** 915; Z. Kryst. **19.** 478). — Feuerstein oder Flint, von gelblicher bis rother Farbe, in knollenförmigen Lagern oder Stücken in der Kreide auf Rügen und Môen, Jütland, England; bildet öfters Versteinerungen von Meeresthierresten, enthält oft Diatomeenpanzer, öfter $CaCO_3$, immer organische Substanz und H_2O. Feuersteinknollen aus dem Malm (Jura), in erstaunlicher Menge verbreitet, erweisen sich als dichteste Anhäufung von Spongiennadeln mit Foraminiferen- und Radiolarienresten. Die Kieselmasse, in welche die organischen Reste eingebettet sind, zeigt krypto- oder mikrokryst. Struktur (Wisniowski, Ch. C. **1888.** 1017).

Quarz findet sich ferner in Form sehr dünner Röhren und haarförmiger Stengel in Höhlen und Spalten von Brauneisenstein bei Niemtschitz unweit Walchow in Mähren (Glocker, J. **1855.** 917), wie in der oxydirten Rinde im Meteoreisen von Xiquipilco in Mexiko (G. Rose, J. **1861.** 1131; A. B. **16.** 406; P. A. **113.** 184).

3. **Tridymit.** Die andere Krystallform von SiO_2 findet sich häufig in Zwillings- und Drillingsbildungen (τρίδυμοι Tridymit). Sie wurde entdeckt in dem trachytischen Gestein des Berges San Christobal bei Pachuca in Mexiko (G. vom Rath). Findet sich auch in vielen Felsarten der Trachyt-, Porphyr- und Basaltgruppe, in kleinen Drusen eines grobkörnigen Dolerits des Frauenberges bei Heubach an der kurhessisch-bayerischen Grenze (F. Sandberger, J. **1872.** 1097; J. Min. **1872.** 301), in einem Trachyte aus der Gegend von Quito (Th. Wolf, J. **1872.** 1097), sehr reichlich im schlackig-porösen Trachyte vom Stenzelberg, Siebengebirge, sowie in den Auswürflingen des Vesuvs von der Eruption 1822 (G. vom Rath, J. **1872.** 1097; P. A. **147.** 28; J. Min. **1873.** 320), ferner in den Poren der Augitandesite des Guttiner und Rozsaler Gebirges (K. Hofmann, J. **1872.** 1098; J. Min. **1872.** 734), im Porphyrit von Waldböckelheim (Streng, J. **1872.** 1098; J. Min. **1872.** 265; vergl. J. **1871.** 1140). Tridymit kommt in den älteren Massengesteinen nicht vor, unter den jüngeren weniger in den basischen. Er findet sich namentlich in Trachyten mit Sanidin und sauren Plagioklasen. Oefters erscheint er mit Hornblende, selten mit Augit vergesellschaftet, niemals (ähnlich wie Quarz) mit Olivin (F. Zirkel, J. **1870.** 1278; P. A. **140.** 492; J. Min. **1870.** 823). Er findet sich in vulkanischen Gesteinen, sowie in gefritteten Sandsteinen und als Ueberzug auf den Kluftwänden eines Gypsstockes (Möhl, J. **1873.** 1150; J. Min. **1873.** 453, 603), als mikroskopischer Einschluss in Quarz als Aggregat kleiner Tafeln (K. Vrba, J. **1873.** 1150; Lotos in J. Min. **1873.** 190), grosse Mengen in einem als Andesit bestimmten Gestein in Siebenbürgen (C. Dölter, J. **1876.** 1290), schön kryst. in dem Augitandesit der Krakatau-Inseln (G. vom Rath, J. **1885.** 2272; Z. Kryst. **10.** 174), ferner in mikroskopischen Aggregaten in einem grobkörnigen Andesiteinschluss vom Mc Tacoma, Washington (G. vom Rath, J. **1885.** 2272; Z. Kryst. **10.** 174), in einer grossen Obsidianklippe im Yellowstone-National-Park als vulkanisches Gebilde (J. P. Iddings, Ch. C. 1891. **2.** 876).

4. Im Meteoreisen findet sich Tridymit, welcher früher als be-

sondere dritte kryst. SiO_2-Modifikation, Asmanit, angesehen wurde, so im Meteoriten von Breitenbach (N. Story-Maskelyne, J. **1873**. 1250; J. **1871**. 1237). Ueber Tridymit in Meteoreisen Schultze (J. **1869**. 1201). Vorkommen vergl. Tschermak (Lehrb. d. Min. 1884), Naumann-Zirkel etc.

Bildung bei chemischen Prozessen (vergl. auch Darstellung sowie Modifikationen). SiO_2, wie es bei Analysen von Silikaten erhalten wird, ist nach längerem Glühen in einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 unlösl. Die geglühte Säure hat das SG. 2,3 und ist offenbar vom Zustande des Tridymits (C. Rammelsberg, J. **1872**. 228; B. **1872**. 1006). In der bei der Analyse der Silikate durch Aufschliessen mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 und Zersetzen mit HCl erhaltenen Masse finden sich neben amorphem SiO_2 durchsichtige Partikel mit scharfen Ecken und Winkeln (D. Lindo, J. **1884**. 172). Auch beim Fällen einer Lsg. von Kieselsäure in HCl mit ganz konz. HCl entsteht nach kurzer Zeit ein kryst. Absatz von SiO_2 (H. Hager, B. **21**. 286c). Alle Hydrate von Kieselsäure werden im Essenfeuer zu kryst. SiO_2 (in KOH unlösl.) (Frémy, J. **1853**. 350; A. ch. [3] **38**. 327). Eine Mischung von kieselsaurem Kalium mit Thonerdenatron scheidet beim Erhitzen über 170° SiO_2 kryst. ab, während bei niedrigerer T. Kryst. von Levyn entstehen (H. Deville, C. r. **54**. 324; J. **1862**. 137).

Kryst. von Si werden beim Glühen in feuchtem Cl-Gas zu durchsichtigen, leicht zerreiblichen Pseudomorphosen von SiO_2 (Wöhler und H. Deville). Bei der Zersetzung von SiS_2 durch feuchte Luft oder Wasserdampf werden durchsichtige, mit Höhlungen erfüllte Kryst. von SiO_2 (Pseudomorphosen nach SiS_2, lösl. in verd. KOH) erhalten (Frémy). Beim gleichzeitigen Ueberleiten von Wasserdampf und Schwefelkohlenstoffdampf über Kügelchen, welche aus einem innigen Gemenge von Kieselerde mit Kohle bestehen, erhält man kryst. SiO_2 (Frémy, J. **1853**. 351; A. ch. [3] **38**. 317, 335). Beim Ausbrechen der Eisenhochöfen findet man häufig im Gestell eine weisse Masse, den Eisenamianth, die Vauquelin (A. ch. **73**. 102; A. ch. [2] **31**. 332) als SiO_2 erkannte; sie ist gewöhnlich zartfaserig, locker, zerreiblich, seidenglänzend, und enthält ausserdem Cyanstickstofftitan nebst Graphit (L. Gmelin, A. Rose, J. **1859**. 147; P. A. **108**. 25; vergl. Koch, Kryst. Hüttenprodukte, Göttingen 1882; Schnabel, J. **1852**. 848; P. A. **85**. 462; Th. Scheerer, J. **1859**. 147; B. H. Z. **1858**. 107).

Die Masse der Muffeln der Zinkdestillationsöfen verwandelt sich allmählich in ein Gemenge von Tridymit, Zinkspinell und Zinksilikat (A. Stelzner und H. Schulze, J. **1878**. 1248; D. **242**. 53). In entglasten Gläsern beobachtete Benrath (J. **1872**. 1139; J. Min. **1872**. 228) Säulen von Quarz. Beim Eindampfen einer Zuckerlsg. in einer Zuckerfabrik soll sich kryst. SiO_2 abgeschieden haben (Hayes, J. **1874**. 235).

Bildung von Pseudomorphosen. In der Natur scheidet sich kryst. SiO_2 durch eine Reihe sehr langsamer und unter besonderen Verhältnissen des Druckes und der T. sich abspielender chemischer Prozesse aus. Es wird hierbei eine mehr oder minder vollständige Verwandlung der verschiedenartigsten Mineralien in kryst. SiO_2 unter Beibehaltung der Form der ersteren (Pseudomorphosen) bewirkt. Die verschiedenen Formen des kryst. sowie des amorphen SiO_2 (Opal etc.)

entstehen so aus: 1. Karbonaten (Kalkspath, Aragonit, Bitterspath, Bleispath etc.); 2. Sulfaten (Gyps, Anhydrit, Baryt etc.); 3. aus Steinsalz und Flussspath; 4. aus Oxyden (Eisenglanz, Psilomelan, Korund etc.; 5. aus Sulfiden (Bleiglanz etc.); 6. aus verschiedenen Salzen der Phosphorsäure und der Metallsäuren (Pyromorphit, Wolfram, Scheelit etc.); 7. aus den verschiedensten Silikaten (Augit, Apophyllit, Beryll, Mesolith etc.). Nicht selten sind auch Bildungen, bei denen die eine Art der Kieselsäure die Form der anderen annimmt (Paramorphose), z. B. Quarz nach Chalcedon oder Opal nach Quarz u. a. Ueber Pseudomorphosen und Paramorphosen vergl. Blum (Die Pseudomorphosen des Mineralreichs. Stuttgart 1843, und die Nachträge 1847, 1852 und 1863), Roth (Chemische Geologie. I. Berlin 1879), Cotta (Gangstudien, Freiberg 1847 bis 1862, 4 Bde.), G. Bischof (Lehrb. der chem. und phys. Geologie. 2. Aufl. Bonn 1863 bis 1866 und Spl. 1871).

Darstellung. Von den vielen in der Natur vorkommenden Varietäten des kryst. SiO_2 lassen sich hauptsächlich der Quarz und der Tridymit mineralsynthetisch darstellen. Ausserdem erhält man künstlich noch eine dritte kryst. Form, welche keiner in der Natur vorkommenden entspricht.

A) Darstellung von kryst. SiO_2 als Quarz. 1. Auf wässerigem Wege. Durch Erhitzen einer neutralen, sauren oder alkalischen Lsg. gallertartiger Kieselsäure (s. d.) unter Druck auf höhere T. (Schafhäutl, Anzeigen **1845**. 557). Bei sehr langsamem Erhitzen einer Lsg. von gallertiger Kieselsäure in CO_2-haltigem H_2O oder sehr verd. HCl auf 200 bis 300° erhält man SiO_2 in mikroskopischen Kryst. von der Form und den Eigenschaften des Bergkrystalls (Sénarmont, J. **1851**. 342; A. ch. [3] **32**. 129; A. **80**. 212). Beim Erhitzen von Glas oder andern Silikaten mit Wasserdampf auf 400° enstehen viele Kryst. von Quarz (Daubrée, J. **1857**. 164; A. Min. [5] **12**. 293; C. r. **45**. 792). Quarz wird erhalten neben Tridymit, indem man gelatinöse Kieselsäure bei Gegenwart von Alkalien in Lsg. im geschlossenen Gefäss erh. (Friedel und Sarasin, Bl. soc. min. **1879**. 113; C. r. **92**. 1374). Bei Ueberhitzung von Natronsilikatlsg. in zugeschmolzenen Glasröhren wird SiO_2 aus Glas aufgelöst unter Bildung von SiO_2-reicheren Silikaten, die sich beim Abkühlen wieder zersetzen und kryst. SiO_2 abscheiden. — Bei 180° und darüber als Quarz (O. Maschke, J. **1872**. 227; P. A. **145**. 549; **146**. 90). — Beim Erhitzen von gelatinöser Kieselsäure im Pt-Rohr auf 200° bei Anwesenheit von Kieselfluorwasserstoffsäure (Hautefeuille, vergl. Fouqué-Lévy, Synth. etc. 85). — Man füllt starkwandige Glaskolben mit einer 10%igen dialysirten Lsg. von Kieselsäure und erh. auf 250° mehrere Monate lang, wobei Quarz entsteht (Kroustchoff, J. **1887**. 452; C. r. **104**. 602). Quarz wird erhalten bei 10stündigem Erhitzen von Glaspulver mit H_2O bei Gegenwart von NH_4Fl auf 300° in einer Pt-Röhre unter Druck (W. Bruhns, Ch. C. 1889. **2**. 887; J. Min. 1889. **2**. 62).

2. Auf trockenem Wege. Quarz bildet sich beim Zersetzen von $SiCl_4$ und $SiFl_4$ in einem Wasserdampfstrome bei Rothglut (Daubrée, J. **1849**. 11; C. r. **29**. 227; A. Min. [4] **16**. 129). — Beim Ueberleiten von $SiCl_4$ bei Rothglut über Basen (CaO etc.) bildet

sich Quarz (neben Silikat) (Daubrée, J. **1854**. 8; C. r. **39**. 153), ebenso beim Zusammenschmelzen von phosphorsauren Alkalien mit SiO_2 und Thonerde oder kieselsaurer Thonerde, wenn die T. hierbei nicht über 700° steigt (Hautefeuille, C. r. 1880. **93**. 686). — Eine Mischung von kieselsaurem Kalium mit Thonerdenatron scheidet beim Erhitzen über 170° kryst. SiO_2 ab (H. Deville, C. r. **54**. 324; J. **1862**. 137).

B) Darstellung von kryst. SiO_2 als Tridymit. 1. Auf nassem Wege. Tridymit bildet sich neben Quarz, wenn man gelatinöse Kieselsäure bei Gegenwart von Alkalien in Lsg. auf eine sehr hohe T. in einem geschlossenen Gefässe erh. (Friedel und Sarasin, Bull. soc. min. **1879**. 160; C. r. **92**. 1374). — Bei Ueberhitzung von Natronsilikatlsgn. in zugeschmolzenen Röhren wird SiO_2 aus dem Glase unter Bildung eines SiO_2-reicheren Silikates aufgelöst, welches beim Abkühlen kryst. SiO_2 abscheidet. Unterhalb 180° kryst. Tridymit (O. Maschke, J. **1872**. 227; P. A. **145**. 549; **146**. 90).

2. Auf trockenem Wege. Das durch Schmelzen der Silikate in der Phosphorsalzperle abgeschiedene Kieselskelett besteht aus Aggregaten von Kryställchen, die durch Auflösen der Perle isolirt in heisser Kalilauge unlösl. sind (G. Rose, J. **1867**. 10; A. B. **1867**. 129, 450; J. pr. **101**. 217; **102**. 385; Z. **1868**. 122; Ch. C. **1867**. 433; **1868**. 1). — Durch Schmelzen von geschmolzenem Phosphorsalz mit zerriebenem Adular und Aufweichen der Schmelze mit HCl erhält man einen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop als Tridymit erweist. — Auch beim Schmelzen von 8,4580 SiO_2 und 2,9164 Na_2CO_3 im Porzellanofen wurde ein in HCl unlösl. Glas erhalten, welches porphyrartige Kugeln ausgeschieden hatte, die aus Tridymit bestanden. — Nach dem Schmelzen von 4 Thln. zerriebenem Wollastonit mit 1 Thl. amorphem SiO_2 zeigte sich die Schmelze erfüllt mit verhältnissmässig grossen Tafeln von Tridymit, wobei der Wollastonit die Eigenschaft, mit HCl zu gelatiniren, verloren hatte. — Aehnliche Resultate wurden erhalten durch Schmelzen von Boraxglas mit SiO_2 (G. Rose, J. **1869**. 246; B. **1869**. 388; A. B. **1869**. 449; Z. **1869**. 646; Ch. C. **1869**. 920; J. pr. **108**. 208; vergl. Fuchs und Rammmelsberg, J. **1860**. 41, welche den in KOH unlösl. Rückstand des Opals für Quarz halten, während er nach Rose Tridymit ist, J. **1869**. 1200; l. c.). — Ebenso wird beim Schmelzen von Borax oder Phosphorsalz mit Silikaten oder mit Kieselguhr Tridymit mit Leichtigkeit erhalten (A. Knop, A. **157**. 363; vergl. auch Friedel, Bl. [2] **20**. 532). — Man erhält Tridymit ferner durch Schmelzen von Alkalisilikat mit Wolframsäure, indem man eine Mischung von SiO_2 mit Natriumwolframat schmilzt (Hautefeuille, C. r. 1878. **86**. 1133). — Glüht man amorphe Kieselsäure, wie sie bei Analysen von Silikaten erhalten wird, längere Zeit, so geht dieselbe in den kryst. Zustand über, und zwar dem SG. nach in den des Tridymit (T. Rammelsberg, J. **1872**. 228; B. **5**. 1006). — Kieselsaure Thonerde scheidet beim Schmelzen mit phosphorsaurem Kalium bei 1000° Tridymit aus (Hautefeuille, C. r. **90**. 830).

C) Eine besondere Modifikation von kryst. SiO_2 wird erhalten bei der Schmelzung von Natriumwolframat mit SiO_2 während mehrerer Wochen, indem man die T. von 850 bis 900 hin- und herschwanken lässt. Das Produkt hat das SG. 2,1 (ähnlich Quarz), unterscheidet sich aber durch seine Krystallform (Hautefeuille, C. r. **86**. 1133).

D) Darstellung von Aventurin. Durch langsame Zersetzung von mit Alk. gemischtem Kieselsäureester bildet sich zunächst Hydrophan und Hyalith, mischt man aber eine alkoholische $AuCl_3$-Lsg. dem Ester bei, so scheiden sich topasgelbe Massen ab, aus denen sich alsbald unter dem Einflusse des Lichtes feine Au-Blättchen ausscheiden, welche der Masse das Aussehen des schönsten Aventurin geben (Ebelmen, J. **1847/48**. 1162; A. ch. [3] **16**. 219; B. J. **25**. 754; C. r. **25**. 855).

Entstehung. Ebenso wie die künstliche Darstellung des kryst. SiO_2 auf trockenem oder nassem Wege ausführbar ist, so weist auch das Vorkommen desselben in der Natur theils auf pyrogenen, theils auf neptunischen Ursprung hin.

Entstehung des Quarzes. 1. Pyrogener Ursprung. Quarz soll seine Entstehung vielfach der Zersetzung von Fluoriden und Chloriden verdanken, welche flusssäureführende Fumarolen in früheren Perioden entwickelt haben können und die sich mit Wasserdampf zersetzt haben (Daubrée, J. **1849**. 786; C. r. **29**. 227). Babylonquarz von Beraltston in England soll aus abwechselnder Bildung von Flussspath und Quarz entstanden sein (G. Rose, J. **1857**. 663). Quarz mit allen Merkmalen vulkanischer Sublimation in Gesellschaft von Eisenglanznadeln findet sich in einer trachytischen Lava von Lipari (G. vom Rath, J. **1872**. 1097; P. A. **147**. 282). Pyrogene Quarze finden sich in den Laven des Laacher Sees. Sie sind durch Einschmelzen saurer Gesteine entstanden (J. Lehmann, J. **1878**. 1214; Z. Kryst. **2**. 320). Ein mikroskopischer Befund von Quarz und Tridymit als Einschluss in Basalt weist auf eine pyrogene Neuentstehung (K. v. Chrustschoff, J. **1886**. 2239; Min. Mitth. [2] **7**. 295). Entstehung des primären Quarzes in vulkanischen Gebilden (Basalt) in Yellowstone-National-Park, vielleicht unter Mitwirkung von Wasserdampf unter starkem Druck (J. P. Iddings, Ch. C. **1888**. 133; Ch. C. 1891. **2**. 876; Sill. Am. [3] **36**. 208).

2. Zahlreiche Bildungen von Quarz auf wässerigem Wege sind in den Pseudomorphosen und auch sonst erkennbar. In der Therme von Mauhourat bei Cauterets (T. 47 bis 51°, schwach schwefelig, 0,213 fester Rückstand auf 1 l, davon 0,1199 Natronthonerdesilikat) scheidet sich Quarz ab, theils auf Granit als Ueberzug, theils als Pseudomorphose nach Calcit. Quarz kann also bei relativ niedriger T. sich ziemlich rasch abscheiden (Beaugey, Ch. C. 1890. **1**. 693; C. r. **110**. 300).

Entstehung des Tridymits. Auch für die Bildung des Tridymits in der Natur kann sowohl der wässerige als der feurige Weg angenommen werden. Für letzteren spricht das Vorkommen von Tridymit in den glasigen Massen eines durch Feuersbrunst zerstörten Mauerwerkes (Vélain, Bl. soc. min. **1878**. 113), sowie das Vorkommen in Meteoriten (vergl. Vorkommen) und endlich in pyrogenen Laven am Laacher See (J. Lehmann, J. **1878**. 1214; Z. Kryst. **2**. 320), sowie sein Vorhandensein in den verglasten Wänden der zur Zinkdest. verwandten Muffeln Schulze und Stelzner, N. J. Min. **1881**. 120). Für die Entstehung auf wässerigem Wege spricht das Vorkommen in den Römischen Ziegeln der Thermen von Plombières, wo er sich vermuthlich durch Zersetzung der Natronsilikate durch das Mineralwasser gebildet hat (Daubrée, Etud. **1878**. 175).

Entstehung der anderen Varietäten des kryst. SiO_2. Bildung von Chalcedonmandeln in den Melaphyren (G. Nöggerath, J. 1858. 690), Entstehung der Achatmandeln aus den Melaphyren der Nahegegend und Brasiliens G. Nöggerath (J. 1850. 781), der Achatmandeln in den Melaphyren, besonders der von Theiss in Tirol Kenngott (J. 1851. 833). Bildungsverhältnisse des Amethysts Böklen (J. 1883. 1839; J. Min. 1883. 1. 62). Der Hornstein aus dem Kohlenkalk Irlands besteht wesentlich aus Kieselnadeln von Schwämmen und ist organischen Ursprungs (G. J. Hinde, Ch. C. 1888. 133; Sill. Am. [3] 34. 405). Soweit die Hornsteine in normalen marinen Sedimenten und nicht etwa im Zusammenhang mit Kieselquellen, vulkanischen Ausbrüchen etc. stehen oder eine lokale Konzentration der in H_2O gelösten Kieselsäure darstellen, lassen sie sich als Spongien- und als Radiolarienhornsteine unterscheiden. Unter Berücksichtigung der Tiefseeforschungen ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, dass die aus Monactinelliden, Lithistiden und Tetractinelliden gebildeten Hornsteine einen Absatz aus geringen Meerestiefen, die aus Hexactinelliden gebildeten Hornsteine eine Entstehung in etwa 2000 Faden Tiefe, die Radiolarienhornsteine aber in sehr bedeutender Tiefe haben (G. Steinmann, Ueber die Natur der Hornsteine in den mesozoischen Schichten der lombardischen Alpen, Ch. C. 1891. 1. 1045).

Physikalische Eigenschaften. Kryst. SiO_2 stellt in reinem Zustande eine glashelle, durchsichtige, farblose Masse dar. Krystallform, als Quarz (Bergkrystall) hexagonal-trapezoëdrisch, tetartoëdrisch, als Tridymit rhombisch. (Ueber die Krystallform vergl. G. Rose, A. B. 1844. 217; Descloiseaux, Mém. d. Par. Acad. 1858; A. ch. [3] 45. 129; J. 1855. 918; Weiss, Abh. d. Natf. Ges. zu Halle 1860; Naumann, J. 1855. 919; J. Min. 56. 146; Sella, Mem. del. Acad. di Torino 2. 17; Cimento 3. 287; Fr. Scharff, J. 1864. 830; J. Min. 1864. 530; G. vom Rath, Geol. Ztsch. 1870. 620; Scharff, J. 1874. 1243; Websky, Z. geol. Ges. 17. 1865; J. Min. 1871; Groth, Z. Kryst. 1. 297; 1880. 5. 1; N. Story-Maskelyne, J. 1874. 1242; Z. geol. Ges. 26. 927; über den Krystallbau der pyrogenen Quarze O. Mügge, Ch. C. 1892. 2. 301; J. Min. 1892. 1. 1.)

Spezifisches Gewicht. 1. Quarz, Bergkrystall und dessen Varietäten.

t	α	β	t	α	β
18,2°	2,64996	2,64673	18,5°	2,65017	2,64679
18,4	2,65004	2,64671	18,65	2,65028	2,64682
18,5	2,65030	2,64692	18,85	2,65041	2,64685
47,3	2,67117	2,64336	46,81	2,67087	2,64362
48,03	2,67191	2,64328	47,18	2,67125	2,64358
48,73	2,67311	2,64368	48,54	2,67289	2,64368

α bezogen auf H_2O derselben T., β auf H_2O von 0° (Kopp, A. 81. 1) 2,642 bis 2,668, im Mittel 2,656 (St. Claire-Deville, J. 1855. 14; C. r. 40. 769; P. A. 96. 619; J. pr. 65. 345).

1.	Quarz aus Glimmerschiefer vom Kongo . . .	2,6525	bei	15°
2.	„ „ Gneiss vom Riesengebirge	2,6520 bis 2,6525	„	14
3.	„ „ Granit vom Erzgebirge	2,6425 „ 2,6545	„	8
4.	„ „ Granit vom Erzgebirge	2,643 „ 2,647	„	8
5.	„ „ Granit von Irland	2,648 „ 2,649	„	8
6.	„ „ Granit von Norwegen.	2,635	„	10
7.	„ „ Granit vom Geschiebe bei Bohren .	3,643 bis 2,647	„	10
8.	„ „ Rhyolith von Schemnitz, Ungarn .	2,6470 „ 2,6530	„	12
9.	„ „ Rhyolith von Königsberg b./Gran .	2,646 „ 2,647	„	8
10.	„ „ Rhyolith von Glashütte, Ungarn . .	2,648	„	9
11.	Loser Quarzkryst.	2,6495	„	15

Ueber den beim Lösen dieser Quarze in HFl bleibenden Rückstand vergl. Zusammensetzung (A. Becker, J. **1884.** 1915; Min. Mitth. [2] 6. 158).

SG. des Quarzes aus dem granitischen Gneiss von New-York (vergl. Zusammensetzung) 2,651 bis 2,654 (P. Schweitzer, J. **1874.** 1244; Am. Chemist **4.** 444); des Quarzes von Middleville bei 18° 2,650; des als Träger von Rutil im Orthoklas vom West-Cheyenne-Cannon, El Paso-County, Colorado, vorkommenden Quarzes (vergl. Zusammensetzung) 2,552 (F. A. Genth, Ch. C. 1892. **2.** 986; Sill. Am. [3] **44.** 381); eines von Owen als Novaculit bezeichneten kryptokryst. Quarzes 2,649 (Mallet, J. **1873.** 1150; Ch. N. **28.** 272).

Quarz von Euba zeichnete sich durch geringe Härte und durch sein niedriges SG., 2,578 bis 2,632, aus (A. Breithaupt, J. **1864.** 830; P. A. **121.** 326; J. Min. **1864.** 480). SG. des Mehlquarzes 2,645 (A. Frenzel, J. **1880.** 1411; Min. und Petr. Mitth. [2] **3.** 514); des Jaspis von der Isle royal vom Lake Superior, Nordamerika, 2,69 (Analyse vergl. Zusammensetzung) (E. Stieren, J. **1864.** 848).

2. Chalcedon und dessen Varietäten. SG. 2,59 (Ausdehnung dieses Achats durch Wärme siehe das.) (Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 712; Bl. soc. franç. Min. **13.** 112). — Feuerstein aus der Umgebung von Vizzini, Sicilien (Analyse vergl. Zusammensetzung) SG. des gelbgefärbten Kernes 2,572 bei 22°, der weissen Kruste 2,520 bei 22° (L. Ricciardi, J. **1881.** 1360; G. **11.** 319); SG. eines Feuersteinkernes aus dem Kieslager des Westberges bei Hamm (Analyse vergl. Zusammensetzung) 2,5929 (v. d. Marck, J. **1853.** 928); 2,592, 2,45 (Ausdehnung dieser Feuersteine durch Wärme, vergl. das.) (Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 712; Bl. soc. franç. Min. **13.** 112).

3. Tridymit. Aus Silikaten (bei Analysen) gefällte SiO_2 hat nach dem Glühen das SG. 2,3 (dem Tridymit entsprechend, Rammelsberg, J. **1872.** 228; B. **1872.** 1006). Tridymit aus einem trachytischen Porphyr des St. Christobal bei Pachuca in Mexiko mit 96 % SiO_2 bei 15 bis 16° SG. 2,295 bis 2,326 und bei 18,2° 2,282, wegen des geringen, dem Opal, d. h. amorphem SiO_2, gleichkommenden SG. für eine neue Form von SiO_2 zu halten (G. vom Rath, J. **1868.** 1001; A. B. **1868.** 201; P. A. **133.** 507; **135.** 437; J. Min. **1868.** 485, 744; J. pr. **104.** 459; Ch. C. **1868.** 704; Z. **1868.** 666; **1869.** 410). SG. eines Tridymits aus den Aranyerbergen, Siebenbürgen (Analyse vergl. Zusammensetzung) 2,43 (A. Koch, J. **1878.** 1212; Min. und Petr. Mitth. [2] **1.** 343), eines durch Schmelzen von Adular mit Phosphorsalz erhaltenen Tridymits 2,311 und 2,317 (während natürl. 2,316 und 2,295) (G. Rose, J. **1869.** 246; B. **1869.** 388; A. B. **1869.** 449; Z. **1869.** 646; Ch. C. **1869.** 920; J. pr. **108.** 208).

Härte. Quarz. W. Steeg hat gefunden, dass bei dem Schneiden und Schleifen von Quarzen zu optischen Zwecken, namentlich zu Prismen, der Quarz sich parallel zur optischen Axe als bedeutend härter erweist, als in anderen Richtungen, am weichsten rechtwinkelig zur Axe (Salm-Horstmar, J. **1863**. 801; P. A. **120**. 334). Quarz von Euba zeichnet sich neben geringem SG. (2,578 bis 2,632) durch geringe Härte aus: 8 bis 8,5 (wenn die Härte des Zinnwalder Rauchquarz = 9 ist) (A. Breithaupt, J. **1864**. 830; P. A. **121**. 326; J. Min. **1864**. 480; vergl. auch Salm-Horstmar l. c.).

Ausdehnung durch die Wärme. 1. Quarz, Bergkrystall. Für 1° = 0,000042 und 0,000039 (Kopp, J. **1851**. 55; A. **81**. 1). Ausdehnungskoeffizient in der Richtung der Hauptaxe 0,0008073, in der Richtung der Nebenaxe 0,0015147 zwischen 0° und 100° (F. Pfaff, J. **1858**. 6; P. A. **114**. 171); parallel zur kryst. Hauptaxe bei 10° 0,00000692, in der Nebenaxe 0,000001281 (Fizeau, J. **1865**. 21; A. ch. [3] **66**. 429; P. A. **119**. 87, 297; ferner A. ch. [4] **2**. 146; P. A. **123**. 545). Ausdehnungskoeffizient α des Quarzes bei 40°: in der Hauptaxe 0,00000781, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = 1{,}77$, in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe 0,00001419, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = 2{,}38$, kubische Ausdehnung 0,00003619, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = 6{,}53$ (Fizeau, J. **1866**. 25; C. r. **62**. 1101, 1133; A. ch. **128**. 564).

15	270	570	600	990°
0	0,20	0,35	0,41	0,45

Die Ausdehnung wächst kontinuirlich und ihr Werth bei 1000° ist kleiner als der aller übrigen SiO_2-Varietäten (H. Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2**. 404; C. r. **111**. 123).

2. Ausdehnung von Quarz und verschiedenen Varietäten von kryst. SiO_2.

t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
270	0,20	0,33	0,43	—	—	—	—	0,40	0,48	—	0,48	0,20
480	0,53	0,55	0,82	0,86	0,76	0,77	0,89	0,86	0,93	0,95	0,90	—
570	0,93	0,93	1,30	1,45	1,28	0,99	1,64	1,20	1,18	1,30	1,27	0,36
660	0,95	0,99	—	1,59	1,39	1,40	2,52	2,00	—	1,40	1,31	0,41
750	—	0,95	—	1,59	1,40	1,40	—	—	—	—	—	—
910	0,90	0,87	—	1,57	1,34	1,34	4,32	2,50	1,86	1,40	1,32	—
990	—	0,86	—	1,55	1,32	1,34	—	2,40	1,93	1,40	1,34	0,45
1060	—	0,89	—	1,55	1,33	1,33	—	—	—	—	—	—
SG.	—	—	—	—	—	—	2,59	2,59	2,59	2,45	2,57	2,20

1 und 2 Stäbchen aus Quarzkryst., parallel der Vertikalaxe geschnitten; 3 und 4 Stäbchen senkrecht zur Axe; 5 Mittelzahlen aus 1 bis 4; 6 Quarzsandstein; 7 Achat; 8 Feuerstein aus der Kreide; 9 verkieseltes Holz; 10 und 11 Feuerstein und verkieseltes Holz bei zweiter Erhitzung; 12 Quarzpulver mit 2% CaO gemengt und 24 Stunden bei 1500° geglüht.

Nach diesen Zahlen erleiden alle diese quarzigen Substanzen bei 570° eine plötzliche Veränderung. Speciell der Bergkrystall hat sich bis zu dieser T. um 1,16% rechtwinkelig zur Vertikalaxe und um 0,68% parallel zur Axe ausgedehnt; jetzt tritt plötzlich eine sehr starke Ausdehnung (0,547% resp. 0,34%) ein, welche häufig mit Rissbildung, die bis zur Zertrümmerung der Stäbchen führen kann, verbunden ist. Bei noch höherer T. verlangsamt sich die Ausdehnung und geht sogar in eine kleine Zusammenziehung über. Die Uebereinstimmung der Zahlen 6 für Sandstein mit den Mittelzahlen 5 aus 1 bis 4 erklärt sich dadurch, dass in einem solchen Sandstein die Quarzkrystalle nach allen Richtungen orientirt sind (H. Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 712; Bl. soc. franç. Min. **13.** 112).

3. Ausdehnung von Chalcedon. Chalcedon, durch Glühen des natürlichen SiO_2 als eine weisse, poröse Masse ohne Zeichen von Krystallisation mit der Dichte 2,16 erhalten, ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht

15	95	170	245	360	650	1050°
0,0	0,06	0,20	1,23	1,29	1,40	1,53

Die plötzliche Aenderung in der Ausdehnung zwischen 170° und 245° zeigt, dass die Masse nicht vollständig amorph war (H. Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 404; C. r. **111.** 123).

4. Ausdehnung von Tridymit, künstlich erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Quarz auf 1600° in reduzirenden Gasen.

15	95	130	170	245	480	590	700	900	1050°
0,0	0,16	0,22	0,42	0,62	0,95	1,02	1,09	1,07	1,05

(H. Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 404; C. r. **111.** 123).

Elasticität J. Thoulet (J. **1883.** 1918). Die Entwickelung einer lamellaren Struktur in Quarzkryst. durch mechanischen Druck war zu beobachten an einem Rauchquarz, der offenbar starkem natürlichen Druck ausgesetzt war. Die Gleitflächen waren zugleich Flächen des geringsten Widerstandes gegen chemische Agentien (J. W. Judd, Ch. C. **1888.** 1286; Min. Mag. **8.** 1).

Brechungskoeffizient. Prisma aus Linksquarz vom SG. 2,65085 bei 0°, bezogen auf H_2O von 4°, Brechungsexponent n für den ordinären, n′ für den extraordinären Strahl.

Linie	n	n′	Linie	n	n′
A . . .	1,53919	1,54813	F . . .	1,54969	1,55899
a	1,54017	1,54915	G . . .	1,55413	1,56357
B . . .	1,54100	1,55000	h . . .	1,55650	1,56604
C . . .	1,54190	1,55093	H . . .	1,55816	1,56775
D . . .	1,54425	1,55336	K . . .	1,55801	1,56821
E . . .	1,54717	1,55640			
b_1 . . .	1,54766	1,55689			

Die Beobachtungen lassen sich durch die (Briot'sche) Formel darstellen:

$$n = 1{,}535625 + \frac{0{,}3361}{\lambda^2} + \frac{0{,}453}{\lambda^4} - 0{,}0000411\,\lambda^2$$

$$n' = 1{,}544325 + \frac{0{,}3502}{\lambda^2} + \frac{0{,}453}{\lambda^4} - 0{,}0000411\,\lambda^2$$

(Macé de Lépinay, J. **1887.** 340; P. A. [2] Beibl. **11.** 786).

Der Brechungsexponent für Quarz gegen H_2O erleidet eine Veränderung mit der T. Die Werthe für $\frac{dn}{dt}$ multiplizirt mit 10^7 sind:

t	I	II	III	t	I	II	III
40°	1467	1418	49	28°	1176	1188	58
38	1421	1381	40	26	1122	1058	64
36	1377	1337	40	24	1060	999	61
34	1330	1288	42	22	994	939	55
32	1281	1234	47	20	918	873	45
30	1229	1177	52				

I Wasser als Mittel aus den direkten Bestimmungen; II Aenderung des Brechungsverhältnisses von Quarz gegen H_2O; III Differenzen zwischen II und I.

Aenderung des Brechungsindex von Quarz mit der T. für den ausserordentlichen Strahl: $-\frac{dE}{dt} = 720.10^{-8} + 1166.10^{-11}t$, für den ordentlichen Strahl: $-\frac{dO}{dt} = 622.10^{-8} + 848.10^{-11}t$ (Dufet, J. **1884.** 286; C. r. **98.** 1265).

Aenderung des Brechungsexponenten für Quarz mit der T.: $\frac{dE}{dt} = 7223.10^{-9} - 37.10^{-10}t$; $\frac{dO}{dt} = 6248.10^{-9} - 510^{-10}t$ (verbesserte Formel, Dufet, J. **1886.** 291; P. A. [2] Beibl. **10.** 282). Eine Quarzplatte, senkrecht zur optischen Axe geschliffen, wird bei 560 bis 580° stark doppelbrechend, welche Erscheinung bei höherer T. wieder verschwindet, beim Passiren der T. durch diese Grade sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen wieder auftritt. Der Drehungswinkel wächst bis 570° ziemlich stark, aber stetig, bei diesem Punkt sprungweise, um bei höherer T. nur noch unbedeutend zu wachsen. Die Doppelbrechung sinkt bis 570° stetig, hier gibt die Kurve einen starken Sprung nach abwärts, später steigt sie wieder mit nicht sehr bedeutenden Werthen (E. Mallard und H. Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2.** 713; Bl. soc. franç. d. Min. **13.** 119, 123).

Dispersion für Quarz Mouton (J. **1879.** 152; C. r. **88.** 967, 1078, 1189; A. ch. [5] **18.** 145), Ketteler (J. **1884.** 208; P. A. [2] **21.** 438; J. **1887.** 338; P. A. [2] **31.** 222); Dispersion und Brechung Macé de Lepinay (J. **1886.** 290; P. A. [2] Beibl. **10.** 33).

Pleochroismus. Farbenstreifen in einem Quarzprisma (Salm-Horstmar, J. **1852.** 159; P. A. **85.** 318). Quarz ge-

hört zu den mindest beleuchtungsfähigen Körpern (A. Lallemand, J. **1871**. 175; A. ch. [4] **22**. 200). Pleochroismus für Amethyst Heidinger (J. **1847/48**. 202; P. A. **70**. 531), Brewster (Phil. Trans. **1819**. 11), Beer (J. **1851**. 172; P. A. **82**. 429). Künstlich dargestellter Tridymit war wie Bergkrystall optisch positiv (Schultze, J. **1869**. 1201). Eine der Erhitzung unterworfene Tridymitplatte wird schon bei geringer T.-Erhöhung isotrop (A. Merian, J. **1884**. 1915; J. Min. 1884. **1**. 193; Z. Kryst. **10**. 302).

Cirkularpolarisation. Quarz ist als eine Kombination zweier Hemiëdrien anzusehen und die tetartoëdrischen Plagiëderflächen deuten den Sinn der Drehung der Polarisationsebene an (Biot, J. **1847** und **1848**. 204; A. ch. [2] **9**. 372; **10**. 63; [3] **10**. 5, 275, 307, 385; **11**. 82). Theorie der Cirkularpolarisation durch Quarz Airy (J. **1849**. 118; J. **1850**. 159), Jamin (ebendas.). Das Drehungsvermögen des Quarzes für die Polarisationsebene bei Na-Licht nimmt von einer T. von — 20 bis 840° stetig von 21,599 auf 25,259° zu. Es nimmt ferner bei 1500° bis zu 25,420° zu (J. Joubert, J. **1878**. 186; C. r. **87**. 497). Es lässt sich zwischen 0 und 170° für alle Farben durch die Formel $\varphi = \varphi_0 (1 + 0{,}0000999\,t + 0{,}000000318\,t^2)$ ausdrücken, wo φ_0 die Drehung bei 0° für dieselbe Farbe bedeutet (L. Sohnke, J. **1878**. 187; P. A. [2] **3**. 516); Angabe desselben für verschiedene Wellenlängen G. Quesneville (J. **1887**. 359; Phil. Mag. [5] **24**. 397).

Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene (Quarz senkrecht zur Axe) $\frac{\rho}{\rho_0} = 0{,}410$ Min., $\rho = 1{,}805$ Min.

ρ = Drehungsvermögen, $\frac{\rho}{\rho_0}$ = Verhältniss zur Drehung von CS_2. $CS_2\,\rho_0 = 4{,}535$ bei 0° (Quincke, J. **1885**. 341; P. A. [2] **24**. 606). Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für Quarz J. L. Soret und E. Sarasin (J. **1882**. 193; C. r. **95**. 635).

Diamagnetismus. Alle Quarzarten sind diamagnetisch. Scheinbare Ausnahmen kommen nur bei Platten vor, welche zum Theil von rauher Substanz begrenzt sind, auf der sich magnetisirbares Schleifmaterial festsetzt (H. W. Dove, J. **1871**. 144; A. B. **1871**. 148). Quarz ist diamagnetisch (Plücker, J. **1847/48**. 253; Knoblauch und Tyndale, J. **1850**. 224; O. Tumlirz, J. **1885**. 299; A. W. [2] **92**. 301). Eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platte nimmt jedoch eine dauernde Polarität unter dem Einflusse des Magneten an. Rechts- und linksdrehende Platten verhalten sich gleich (O. Tumlirz, J. **1885**. 299; A. W. [2] **92**. 301). Prüfung der Gesetze des Krystallmagnetismus an Quarzkugeln W. König (J. **1887**. 332; P. A. [2] **31**. 273; **32**. 222), F. Stenger (J. **1883**. 231).

Elektrisches Verhalten. Quarz, parallel zur Axe geschnitten, ist ein guter Isolator (J. Curie, J. **1886**. 247). Am Quarz sind die Kanten des Prismas abwechselnd entgegengesetzt elektrisch, also die Nebenaxen sind Axen der Pyroelektricität, nicht aber die Hauptaxen (C. Friedel, J. **1879**. 133; Z. Kryst. **4**. 97). Die Vertheilung der Elektricität im Quarz hängt hauptsächlich von seiner inneren Struktur ab (G. Wulff, J. **1884**. 234; P. A. [2] Beibl. **8**. 597). Quarzplatten, senkrecht zur Hauptaxe geschnitten und zwischen Pt-Platten auf höhere

T. gebracht unter gleichzeitiger Durchleitung des Stromes, ergeben eine allmähliche Abnahme der Stromintensität, ähnlich einem Elektrolyten, und nach Ausschaltung des Stromes einen starken Polarisationsstrom (F. Tegetmeier und E. Warburg, J. **1887**. 275; P. A. [2] **32**. 442). Die Doppelbrechung des Quarzes nimmt zu, wenn an demjenigen Ende der Nebenaxe positive Elektricität zugeführt wird, welches durch einen in der Richtung dieser Nebenaxe wirkenden Druck negativ elektrisch wird, und umgekehrt (W. C. Röntgen, J. **1883**. 239; P. A. [2] **18**. 213, 534). Zu den gleichen Resultaten gelangt Kundt, führt die Aenderungen aber auf Kontraktionen und Dilatationen im Kryst. zurück (J. **1883**. 239; P. A. [2] **18**. 228).

Photoelektrische Erregung. Wird ein einfacher Bergkrystall nach irgend einer Richtung (selbst parallel mit der Hauptaxe) in seiner ganzen Ausdehnung von Wärmeschwingungen durchstrahlt, so treten gleichzeitig an allen sechs Seitenkanten des Prismas elektrische Pole, abwechselnd positive und negative, auf (W. Hankel, J. **1880**. 161; P. A. [2] **10**. 618).

Pyroelektricität für Quarz. Die von Hankel angegebene thermoelektrische Vertheilung wird von C. Friedel und J. Curie als Folge unregelmässiger Erkaltung angesehen, ebenso sollen die aktinoelektrischen Erscheinungen als besondere nicht bestehen, sondern nur unregelmässiger Erhitzung ihre Entstehung verdanken. Die thermoelektrischen Pole sollen das entgegengesetzte Vorzeichen haben, als Hankel angegeben. Durch einen Druck in der Richtung einer Nebenaxe sollen polarelektrische Spannungen an den Enden dieser Axe auftreten, welche an den trigonale Gestalten tragenden Kanten negativ, an den anderen positiv sind. Druck und Abkühlung, ebenso Druckverminderung und Erwärmung sollen dieselbe Modifikation der Elektricität hervorrufen. Ein von allen Seiten gleichmässig erwärmter Kryst. soll keine elektrischen Spannungen zeigen (C. Friedel und J. Curie, J. **1883**. 198; C. r. **96**. 1262, 1389; vergl. auch C. Friedel, J. **1880**. 175; P. A. [2] Beibl. **4**. 70). Die durch Erwärmung hervorgerufenen elektrischen Spannungen sind den durch Druck erzeugten analog (G. Wulff, J. **1884**. 234; P. A. [2] Beibl. **8**. 597). Ueber die Pyroelektricität des Quarzes von Kolenko (J. **1884**. 234; Z. Kryst. **9**. 1; vergl. W. Hankel, J. **1883**. 228). Bei steigender und sinkender T. treten an den Enden der Nebenaxen an Bergkrystallen Elektropolaritäten auf. Die elektrische Spannung ist derartig vertheilt, dass diejenigen Enden der Nebenaxen, welche zu Kanten gehören, an denen die Flächen der trigonalen Pyramiden und Trapezoëder auftreten, beim Erwärmen negative, beim Erkalten positive Polarität zeigen, während die entgegengesetzten Enden, an denen diese Flächen fehlen, sich umgekehrt verhalten (W. Hankel, J. **1887**. 275; P. A. [2] **32**. 91; vergl. auch Friedel, J. **1880**. 175; Kolenko, J. **1885**. 228).

Wärmeleitung. Das innere Leitungsvermögen des Quarzes für Wärme schliesst sich an das der schlechter leitenden Metalle an und ist in der Richtung der Axe $k_1 = 1,576$, unter 45° gegen die Axe $k_2 = 1,272$, senkrecht zur Axe $k_3 = 0,957$ (Tuchschmid, J. **1884**. 166; P. A. [2] Beibl. **8**. 490). Wärmeleitung für Quarz V. v. Lang (J. **1868**. 56). Die grosse Wärmeleitungsaxe im Quarzkryst. ist parallel der leichtesten Spaltbarkeit. Mittleres Verhältniss der Wärmeleitungsaxen = 0,762

(E. Jannettaz, J. 1872. 3; C. r. 75. 1501). Isotherme Flächen am Quarz, gemessen durch Anhauchen und Fixiren der durch die Erwärmung entstehenden elliptischen Verdunstungsfigur durch Lycopodium.

Quarzplatten von 17 mm Seitenlänge.

Grosse Ellipsen-axe	Kleine Ellipsen-axe	Axen-verhältniss	Grosse Ellipsen-axe	Kleine Ellipsen-axe	Axen-verhältniss
2,090	1,580	1,323	3,801	2,912	1,305
2,180	1,630	1,337	4,618	3,529	1,308
2,693	2,050	1,313	4,650	3,620	1,285
2,785	2,100	1,326	4,755	3,680	1,292
3,100	2,360	1,314	4,965	3,860	1,289
3,155	2,424	1,301	4,965	3,860	1,287
3,236	2,483	1,303	5,430	4,260	1,274
3,316	2,520	1,316	5,580	4,340	1,286
3,378	2,565	1,317	5,610	4,380	1,281
3,416	2,621	1,303	5,650	4,340	1,302

(W. C. Röntgen, J. 1874. 72; P. A. 151. 603; P. A. 152. 367).

Die Wärmeleitung für Jaspis pflanzt sich von der Ausgangsstelle kreisförmig fort (E. Jannettaz, J. 1874. 73; C. r. 78. 1202).

Zusammensetzung. Das in der Natur als Mineral vorkommende kryst. SiO_2 ist immer mehr oder minder durch fremde Bestandtheile verunreinigt. Dieselben sind entweder in der Masse des Minerals gleichförmig vertheilt oder in den Kryst. in Aggregaten angehäuft; letztere sind zuweilen den Strukturlinien der Kryst. gemäss angeordnet (Einschlüsse). Als fremde Bestandtheile treten Metalloxyde und organische Substanzen auf.

I. Zusammensetzung des Quarzes. 1. Quarz (Bergkrystall) enthält nur wenig fremde Bestandtheile. Rückstände von Quarzen nach Behandlung mit HFl: Quarz aus Glimmerschiefer vom Kongo 1,16; aus Gneiss vom Riesengebirge 1,87; aus Granit vom Erzgebirge 3,30; desgl. 2,51; aus Granit aus Irland 2,68; aus Granit aus Norwegen 2,44; aus Granitgeschiebe bei Bohren 1,94; aus Rhyolith von Schemnitz, Ungarn, 11,11; aus Rhyolith von Königsberg bei Gran 2,63; aus Rhyolith von Glashütte, Ungarn, 1,10; loser Quarzkryst. 1,49 (SG. dieser Quarze vergl. Spezifisches Gewicht) (A. Becker, J. 1884. 1915; Min. Mitth. [2] 6. 158).

Quarz aus dem granitischen Gneiss von New-York enthielt 0,0987 bis 0,1224 % Glühverlust und 100,0367 % SiO_2, von denen 0,3330 % in kochender Kalilauge lösl. waren. SG. 2,651 bis 2,654 (P. Schweitzer, J. 1874. 1244; Am. Chemist 4. 444). Zusammensetzung eines von Owen als Novaculit oder Onachita-Wetzstein beschriebenen kryptokryst. Quarzes vom SG. 2,649:

SiO_2 [1]	Al_2O_3	MgO	Na_2O
99,635	0,113	0,087	0,165

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(J. W. Mallet, J. **1873**. 1150; Ch. N. **28**. 272). Der als Träger von Rutil im Orthoklas von West-Cheyenne-Cañon, El Paso-County, Colorado, vorkommende Quarz vom SG. 2,552 enthält:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Glühverlust
96,63	0,93	0,85	Spur	0,46	0,95

(F. A. Genth, Ch. C. 1892. 2. 986; Sill. Am. [3] **44**. 381).

Zusammensetzung eines Au-haltigen Quarzes aus Transvaal:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeS_2	Au	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
92,86	2,86	1,22	0,26	0,029	0,18	1,398	0,41	0,50%

(Ph. Holland, J. **1887**. 452; Ch. N. **56**. 271). Quarzkügelchen mit einer Ueberrindung von amorphem SiO_2 hatten die Zusammensetzung:

SiO_2	SO_3	Al_2O_3	H_2O
86,56	0,98	5,63	3,28

(V. von Zepharovich, Boricky, J. **1869**. 1199). Das natürliche SiO_2 (Quarz, Feuerstein) enthält kleine Mengen H_3PO_4 (W. Skey, J. **1867**. 145; Ch. N. **16**. 187; Z. **1868**. 90).

2. Einschlüsse im Quarz. Die Quarze der pyrenäischen Salzthone enthalten als Einschlüsse rektanguläre Tafeln von Anhydrit (Beaugey, Ch. C. 1890. **1**. 341; Bl. soc. franç. Min. **12**. 393); die aus einem „Kreidestollen“ von Nagy-higy bei Bereghozáz haben trichterförmige Vertiefungen an der Spitze, die verhältnissmässig grosse, oft mit Alunitkörnchen ausgekleidete Hohlräume bilden (v. Fullon, Ch. C. **1888**. 903). Röhrenförmige Konkretionen aus einem Wechsel von Quarz und und Chalcedon, das Innere reich an Eisenocker und organischer Substanz, beschrieb H. Rosenbusch (J. **1871**. 1140). Quarzkryst. aus dem Karinthin des Eklogits von der Saualpe, Kärnthen, sind oft durch Bläschen trübe gefärbt und enthalten Einschlüsse von Zoisit (G. Tschermak, J. **1874**. 1243; Min. Mitth. **1874**. 284). Ein 3 mm grosser Quarzkryst. als Einschluss in Quarz mit dem Stammkryst. in paralleler Stellung, war von einer irisirenden Haut, vermuthlich organischen Ursprungs, bedeckt. Der Kryst. stammt aus Middleville, New-York (J. Hirschwald, J. **1879**. 1187; J. Min. **1879**. 377). Hohle Quarzkryst. aus Arizona stellen Krystallskelette dar, bald einzelne Individuen, bald radial angeordnete Gruppen mit einem Chalcedonkern (C. F. Kunz, Ch. C. **1883**. 415). Ein Verzeichniss derjenigen Mineralien, welche als Einschlüsse in Quarzkryst. vorkommen, gab Kenngott (J. **1852**. 848; A. W. **9**. 402). Der Glühverlust von 0,13 bis 0,21% des im Rapakiwi (Steinbruch Hünneküll) bei Pyterklas in Finnland vorkommenden grauen Quarzes ist wahrscheinlich nicht durch H_2O, sondern durch eine kohlenwasserstoffhaltige Substanz erzeugt (H. Struve, J. **1862**. 717). Flüssigkeitseinschlüsse befinden sich in Quarzkryst. aus dem Granit von Macahé, Prov. Rio, Brasilien (H. Rosenbusch, J. **1871**. 1140). Zahlreiche, bis 60 mm grosse Hohlräume voll H_2O und etwas flüss. CO_2 sind in Quarzkryst. von Alexander-County, Nordkarolina, enthalten (Hidden, J. **1883**. 1838; Z. Kryst. **9**. 80); CO_2, CO_2 und H_2O als Einschluss vergl. Vogelsang und Geissler (J. **1869**. 1183; P. A. **137**. 56; A. ch. [4] **18**. 488), CO_2 A. Karpinsky (J. **1882**. 1519; Z. Kryst. **6**. 280).

II. Zusammensetzung der Quarzvarietäten. Die verschiedene Färbung dieser Mineralien rührt theils von Metalloxyden, theils von einem Gehalt an organischen Substanzen her.

Rauchquarz, Morion. Die Färbung rührt nach A. Forster von einer C-haltigen, in der Hitze flüchtigen Substanz her. Die Kryst. werden beim Glühen farblos. Rauchquarz ändert beim Glühen weder sein absolutes Gewicht noch sein SG. (Wolff, J. pr. **34**. 237). Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse finden sich auch in den Rauchquarzen von Branchville, Connecticut. Untersuchung derselben G. W. Hawes (J. **1881**. 1357; Sill. Am. [3] **21**. 203; Z. Kryst. **6**. 111; J. Min. **1882**; Ref. **1**. 191); Untersuchung der Einschlüsse in zwei Proben:

	1	2
Gewicht des angewandten Rauchquarzes	21,70 g	19,49 g
Vol. desselben	8,25 ccm	7,41 ccm
Vol. des daraus aufgefangenen Gases	13,61 „	7,20 „
Verhältniss der Vol. des Gases zu dem des Quarzes	1,65 „	0,97 „
In den Gasen waren enthalten: CO_2	98,34%	98,32%
N	1,66%	1,68%

Ausserdem liessen sich Spuren nachweisen von H_2S, SO_2, NH_3, Fl und Cl (?). Hiernach ist der Gesammtinhalt der Poren bei 100° = 30,48% CO_2, 0,50% N, 69,02% H_2O. Bei Erhitzung der Proben dest. ein bituminöses Material über (A. Wright, J. **1881**. 1358; Sill. Am. [3] **21**. 209; Z. Kryst. **6**. 111; J. Min. **1882**; Ref. **1**. 191).

Citrin, Amethyst. Ueber den färbenden Stoff des Amethyst hat Heintz Versuche angestellt. Ein dunkler brasilianischer Amethyst entfärbte sich bei etwa 250° und enthielt höchstens 0,01 Mn, ein hellerer gleichen Ursprungs enthielt:

Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
0,0197	0,0236	0,0133	0,0418

Hierdurch wird die zuerst von Poggendorff geäusserte Vermuthung, die Ursache der Färbung der Amethyste sei Eisensäure, ziemlich wahrscheinlich. Mn fehlt meistens. Beim Erhitzen in Kohlenpulver wird Amethyst gelb. Organische Stoffe bedingen die Färbung nicht; eine Analyse ergab 0,00273% C (Heintz, P. A. **60**. 519). Einschlüsse im Amethyst Brewster (J. **1853**. 273; Phil. Mag. [4] **5**. 265).

Gangquarz, Faserquarz. Klaproth fand in hellbraunem Faserquarz vom Kap 1,5% Fe_2O_3 (Klaproth, Beiträge **6**. 233).

Zellquarz, Sternquarz, Milchquarz, Mehlquarz. Mehlquarz, welcher aus dem den Kakochlor (Lithiophorit) des sächsischen Erzgebirges begleitenden Amethyst entsteht, hat die Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O	SG.
97,35	1,20		0,27	0,60	2,645

(A. Frenzel, J. **1880**. 1411; Min. und Petr. Mitth. [2] **3**. 514).

Rosenquarz von Rabenstein bei Bodenmais enthielt 1 bis 1,5% TiO_2 (Fuchs, Schw. **62**. 253), Rosenquarz von Quincy soll durch einen organischen Stoff gefärbt sein (Berthier, A. Min. **10**. 272; **13**. 218), er ändert weder sein SG. noch sein absolutes Gewicht beim Erhitzen (Wolff, J. pr. **34**. 237).

Prasem enthält Strahlstein.

Katzenauge soll von Amianthfasern durchzogen sein. Nach der Ansicht anderer besteht es aus reinem Quarz von paralleler Faserbildung. Die Fasern polarisiren das Licht, so dass eine Pseudomorphose nach Chrysotilbildung vorliegt (H. Fischer, J. **1874.** 1244; J. Min. **1874.** 81). Die von Wibel getheilte Auffassung Fischer's wird bestätigt von A. v. Lasaulx, indem auch er Faserquarz von der Grube Friedrich im Stahlberge bei Müsen als Pseudomorphose deutet, vermuthlich nach Kalkspath (A. v. Lasaulx, J. **1874.** 1244; J. Min. **1874.** 164). Die Faserstruktur wird auf pseudomorphe Bildung des Quarzes zurückgeführt (F. Hornstein, J. **1877.** 1274; J. Min. **1877.** 96; H. Fischer, J. **1877.** 1274).

Tigerauge (Griqualandit) aus dem Griqualande hat nach der Analyse die Formel: $16SiO_2.4Fe_2O_3.5H_2O$ (Hepburn, J. **1887.** 457; Ch. N. **55.** 240) oder $4SiO_2.Fe_2O_3.H_2O$ (Brough, J. **1887.** 457; Ch. N. **56.** 244).

Aventurin. Der gelbe, rothe oder braune Aventurin vom Altai enthält Glimmerschüppchen.

Saphirquarz von Golling soll Fasern von Krokydolith einschliessen.

Eisenkiesel. Rother Eisenkiesel von Sundwich bei Iserlohn hatte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O
94,93	3,93	0,42	0,73

(Schnabel, J. **1849.** 733).

Stinkquarz von Osterode verdankt seinen Geruch einem Bitumengehalt.

Hornstein. Klaproth (Beitr. **6.** 230) fand in dem splitterigen Hornstein von Schneeberg, der sich weiss brennt:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
98,25	0,75	0,50	0,50

Chalcedonartiger Hornstein von Marienbad:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
90,296	3,100	1,733	1,285	0,936	0,700		1,950

(Kersten, Leonh. Jahrb. **1845.** 656). Analyse eines oolithischen Hornsteines aus der Anhydritgruppe des badischen Muschelkalks:

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Organ. Subst.	CaO
96,95	1,53	0,54	Spur	Spur

(A. Knop, J. **1874.** 1244; J. Min. **1874.** 281).

Lydid ist durch beigemengte Kohle schwarz gefärbt.

Jaspis, Hornstein von starker Eisenfärbung. Jaspis von der Isle royale vom Lake Superior, Nordamerika, vom SG. 2,69 enthält:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	K_2O	H_2O
67,33	24,87	1,68	3,23	1,29	1,58

(E. Stieren, J. **1864.** 848).

III. Zusammensetzung des Chalcedons und seiner Varietäten. Chalcedon ist nach J. N. Fuchs ein Gemenge von Quarz

und amorphem SiO_2 (Opalmasse), welches letztere durch seine Löslichkeit in KOH von ersterem unterschieden werden kann (vergl. SiO_2 Modifikationen). Auch durch verd. HFl kann die Opalmasse von dem Quarz im Chalcedon unterschieden werden.

Carneol. Nach Gaultier de Claubry soll sein Farbstoff organischer Natur sein und mit CuO CO_2 bilden. Diese Angabe ist von Heintz widerlegt. Ein Carneol aus der Gobinskoi Steppe, China, intensiv gefärbt, enthielt 0,003% C und

Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
0,050	0,081	0,028	0,004	0,075	0,391

wonach die Färbung wohl von Fe_2O_3 herrührt (Gaultier de Claubry, A. ch. **50**. 438; Schw. **64**. 406; P. A. **26**. 526; Heintz, P. A. **60**. 519). Der Carneol, unterste Auskleidung der Drusenräume in dem Buntsandstein von Waldshut (Baden), hat die Zusammensetzung 93,74% SiO_2, 3,23% Fe_2O_3, 0,55% H_2O bei 120° und 0,902% Glühverlust. Bei 6stündigem Kochen mit KOH und H_2O zu gleichen Theilen gingen 24,58% SiO_2 in Lsg. (M. Scheid, F. F. Gräff, Ch. C. 1890. **1**. 53; Z. Kryst. **15**. 376).

Sarder. Chrysopras von Kosemütz enthält:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	NaO	H_2O
96,16	0,08	0,83	0,08	1,0	1,85

(Klaproth, Beitr. **2**. 127). Grüne Chrysopraserde von Gläserndorf bei Frankenstein, Schlesien (Schuchardtit), SG. 2,256, hat die Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	Glühverlust
33,79	15,47	4,01	3,26	5,16	25 87	1,38	11,54

Plasma. Heliotrop besteht aus:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	flüchtig
96,25	0,83	1,25	1,05

(Brandes, Schw. **35**. 405).

Kascholong. Achat stellt oft einen Wechsel von durchscheinendem Chalcedon und von Kascholong dar. Im Innern öfters eine Hohldruse von Quarz oder eine Ansiedelung von Calcit, Zeolithen etc.

Chalcedonachat hat die Zusammensetzung:

SiO_2	$CaCO_3$	Fe_2O_3
98,87	0,62	0,53

Die in HFl ungelösten Schalen bestehen fast nur aus Quarz und bilden mehr als die Hälfte dieses Achates (Redtenbacher, J. **1851**. 834). — Bandachat besteht aus:

SiO_2	$CaCO_3$	Fe_2O_3
98,91	0,31	0,72

Die in HFl ungelösten Schalen bestehen fast nur aus Quarz und bilden mehr als die Hälfte dieser Achates (Redtenbacher, J. **1851**. 834).

Enhydros. Chalcedonmandeln aus Brasilien, besitzen nur eine dünne Schale und sind zu drei Vierteln mit Flüss. gefüllt (G. vom Rath

1877. 1274; J. Min. **1877.** 302). Eine mit Flüss. gefüllte Chalcedonmandel (Enhydros) aus einem dem Anamesit ähnlichen Gestein von Uruguay enthielt neben H_2O noch NaCl, $CaCl_2$, $CaSO_4$, CO_2, SiO_2, K_2O, Fe und Spuren von MgO, in der Libelle war ausser Luft und Wasserdampf wenig CO_2 nachzuweisen. Aus dem Umstande, dass äussere Verhältnisse auf den Inhalt der Geode ändernd einwirken, ist eine Kommunikation durch Haarröhrchen durch die Wandung anzunehmen (G. W. Gümbel, J. **1880.** 1411; J. Min. 1881. **2.** 181). Das Gewicht einer Flüss. enthaltenden Mandel reduzirte sich von 17,6600 g auf 17,6370 g bei 42tägigem Stehen der Mandel im Exsiccator, während es, nachdem die Mandel 76 Tage in dest. H_2O gelegen, wieder um 0,1836 g zunahm. Bei 50 bis 90° verlor eine 16,2612 g schwere Mandel in 100 Tagen 1,3423 g und nahm nach 19 Tagen 0,0500 g auf. Die Analyse des eingeschlossenen Gases ergab atmosphärische Luft mit etwas CO_2. Eine Mandel lieferte 27,228 g Flüss., diese 0,0107 g Rückstand (0,4 g pro 1 l); vom Rückstand lösten sich 16% in H_2O, von den übrigen 84% waren 90% in HCl lösl. (A), in HCl (C) 10%, unlösl. (B) 0. A enthielt CO_2, SO_3, Cl, SiO_2 (?), CaO, K_2O, Na_2O, Spuren von FeO, MgO. C enthielt $CaCO_3$, $CaSO_4$. B enthielt SiO_2.

Gesammtanalyse der Schale.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust
1	77,41	11,07	1,81	3,29		Spur		6,42
2	79,0	5	—	3		3		10
3	68,64	2,76	—	1,47		4,03		23,10
4	90,31	3,29	—	1.56		4,84		—

1 Analyse des Ueberzuges; 2 In HCl unlösl. Theil nach dem Ausziehen von 18% durch HCl und 6% SiO_2 durch KOH; 3 in H_2SO_4 lösl.; 4 unlösl. Theil der mit KOH und HCl behandelten Schale (C. W. Gümbel, J. **1881**. 1358; München Akad. B. **1881**. 321).

Feuerstein. Eine schwarzgraue Varietät enthielt:

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	flüchtige organ. Theile
0,50	0,25	0,25	1,0%

(Klaproth, Beitr. **1**. 43). Feuerstein aus der Kreide von Limhamm in Schonen enthielt:

K_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	C-haltig
0,177	0,113	Spuren		Spuren

Von einer an der Oberfläche mit einer weissen Kruste bedeckten Masse enthielt das Innere:

K_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
0,134	0,574	0,12	

die weisse, mehlartige Rinde 0,32% K_2O, 0,32% CaO (Berzelius. B. J. **1821**. 187). Feuerstein aus der Kreide bei Rügen wird beim Glühen in O vollständig entfärbt, der aus der Jurabildung nicht.

	aus dem Jura	aus der Kreide heller	aus der Kreide sehr dunkler
C	0,01	0,066	0,073
H	1,14	1,103	1,298

Die Färbungen rühren nur zum Theil von organischen Substanzen her (Heintz, P. A. 60. 519). Feuerstein von der Insel Rügen zeigte die Zusammensetzung

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O
A	97,91	0,75	0,53	0,66 und Spur K_2O
B	99,18	0,54		0,28

A Weisser Ueberzug; B schwarzer Kern (K. Frisch, J. 1867. 978; J. pr. 102. 128).

Feuerstein aus der Umgebung von Vizzini, Sizilien, enthielt:

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	H_2O	SG. bei 22°
A	96,31	0,30	0,25	0,47	2,81	2,572
B	97,02	0,32	3,39	0,55	1,68	2,520

A Gelbgefärbter Kern; B dessen weisse Kruste (L. Ricciardi, J. 1881. 1360; G. 11. 319).

Zusammensetzung eines Feuersteines aus der Ackerkrume bei Oelde:

	SiO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Na_2O	H_2O und organ. Subst.
A	96,65	0,78	0,64	0,20	0,43	1,40
B	97,11	0,83	0,85	0,06	0,16	1,12

A Der Feuerstein; B dessen Verwitterungsrinde (v. d. Marck, J. 1853. 928).

Feuersteine, dem Kieslager des Westberges bei Hamm entnommen:

	SiO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	CaO	MgO	$Ca_3(PO_4)_2$	K_2O	H_2O
Ia	88,63	0,74	8,26	0,18	0,90	—	0,09	0,12	1,08
b	2,11	7,80	86,86	1,97	—	—	0,91	Spur	—
c	97,71	—	—	—	1,00	—	—	0,10	1,19
d	97,01	0,76	—	—	0,66	—	—	0,50	1,16
II	95,13	Spur	—	—	0,78	0,15	—	0,08	4,00

I Feuerstein und dessen Rinde, a die weiche Masse (Rinde), b der in HCl lösl. Theil, 9,5%, c der in HCl unlösl. Theil desselben, 90,47%, d der innere unverwitterte Feuersteinkern. SG. 2,5929; II Feuerstein des Pariser Schwimmsteines (v. d. Marck, J. 1853. 928).

Opake Stellen, dem Kascholong gleichend, in einem dem Kalkstein von Champigny eingelagerten hornsteinartigen Material, im frischen Zustand mehr H_2O enthaltend als der feste Hornstein, im lufttrockenen Zustand ungefähr 5% und über H_2SO_4 oder unter der Luftpumpe getrocknet nur 0,01%. Die Lsg. in HCl enthält Spuren von Al_2O_3, Fe und Ca (Jannettaz, J. 1861. 978; Bl. géol. 18. 673; J. Min. 1861. 703).

Kieselkonkretionen von Marcos, Südcelebes:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	SG.
I	98,19	0,20	0,64	0,30	0,02	0,24	2,40
II	98,02	0,44	0,10	0,48	0,07	0,50	2,73

I Aeussere feuersteinartige Partie; II pulveriger Kern (A. Frenzel, J. 1880. 1411; Min. und Petr. Mitth. [2] 3. 299).

Das natürliche SiO_2 (Quarz, Feuerstein) enthält kleine Mengen H_3PO_4 (W. Skey, J. **1867**. 145; Ch. N. **16**. 187; Z. **1868**. 90).

Onyx, Sardonyx. Achat besitzt die Eigenschaft, von Lsgn. durchdrungen zu werden, und wird gefärbt. So entstanden die Onyxe und Sardonyxe. Gelingt es, eine Schicht schwarz oder roth zu färben, während die benachbarten ungefärbt bleiben, so hat man einen künstlichen Onyx oder Sardonyx.

IV. Zusammensetzung des Tridymits und Asmanits. Tridymit aus den Aranyerbergen in Siebenbürgen enthält:

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust
96,76	1,05	1,98	0,97	0,42	0,34

SG. 2,43 (A. Koch, J. **1878**. 1212; Min. und Petr. Mitth. [2] **1**. 343).

Asmanit aus dem Meteorstein in Breitenbach enthält:

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	SG.
A	96,3	—	1,6	1,1	—	2,247
B	97,43	1,12	—	1,51	0,58	2,245

A Analyse von G. vom Rath; B Analyse von Story Maskelyne (J. **1869**. 1298; **1871**. 1237; **1873**. 1250; P. A. Ergb. **6**. 382).

Chemisches Verhalten. Die dem SiO_2 als solchem zukommenden Reaktionen siehe amorphes SiO_2.

Quarz ist unlösl. in Säuren, ausgenommen HFl, bildet mit HFl H_2SiFl_6, mit schmelzendem Alkali oder Alkalikarbonat Silikat. Er wird durch Phosphorsalz in der Perle erheblich angegriffen (E. Laufer, B. **11**. 935; W. Skey, Ch. N. **16**. 187; J. Hirschwald, Ch. C. 1890. **1**. 925; J. pr. [2] **41**. 360). Quarzpulver verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäurehydrat bis zum starken Verdampfen des letzteren in kleisterartig aufquellendes Kieselsäurehydrat (A. Müller, J. **1865**. 706; J. pr. **95**. 43). Quarz wird durch Lsg. von Alkalikarbonaten angegriffen und angeätzt (C. A. F. Molengraaff, Ch. C. 1890. **1**. 276; Z. Kryst. **17**. 137). Auch durch geschmolzenes Alkali lassen sich am Quarz die Aetzfiguren erzeugen (Baumhauer, J. **1877**. 19; **1878**. 6). Die Gleitflächen eines durch Druck deformirten Quarzes waren zugleich Flächen des geringsten Widerstandes gegen chemische Agentien (J. W. Judd, J. **1888**. 1286; Min. Mag. **8**). Umwandlung der Krystallform des Quarzes beim Aufbewahren R. Hermann (J. **1857**. 651; J. pr. **72**. 25).

Chalcedon und Achat geben beim Behandeln mit wässeriger HFl verschiedene Schichten von verschiedener Zusammensetzung ab (F. Leydolt, J. **1851**. 834; Aetzung der Achate Kobell, Münchener Gel. Anz. **1845**. 307; J. pr. **36**. 307). Konstant ist in den verwitterten Feuersteinen die Zunahme der Alkalien und des H_2O, und die Verwitterung besteht bei ihnen in einer Wegführung von SiO_2, Aufnahme von H_2O, sowie in der Zerstörung des organischen Farbstoffes und vielleicht auch in der Aufnahme von Alkali (v. d. Marck, J. **1853**. 926). Das Auftreten von Pseudomorphosen anderer Substanzen nach Quarz, Chalcedon etc. zeigt, dass auch in der Natur zahlreiche Umwandlungen von kryst. SiO_2 stattfinden (vergl. Bildung).

Amorphes Kieselsäureanhydrid.

Vorkommen. 1. Findet sich in der Natur als Opal, dem Typus der amorphen Steine, und dessen Varietäten, derb eingesprengt oder in Trümmern in zersetzten Eruptivgesteinen.

Edelopal findet sich als ein geschätzter Edelstein bei Kaschau, wo die ältesten Opalgruben, wahrscheinlich die sogen. „Fünfzig Gräber" (verschüttete Schächte in einem Thal bei Czernewitza), in Höhlen von Trachyt, gangartig horizontale Schichtungsflächen zeigend, bei Simonca und Libanca (Pulsky, J. **1847/48.** 1163), ferner in den Gruben von Queretaro, Mexiko, in besonderer Mannigfaltigkeit der Varietäten, unter denen der „Harlekin" durch farbige Flimmern in milchweisser Grundmasse charakterisirt ist (A. E. Foote, J. **1886.** 2239; Philad. Acad. Proc. **1886.** 278). Ueber mexikanische Fundorte des Edelopals J. H. Burkart (J. **1874.** 1245; J. Min. **1874.** 587), über sein Vorkommen in Australien J. R. M. Robertson (J. **1882.** 1526; Ch. N. **45.** 95, 101). Die schönsten Varietäten finden sich als Auskleidungen der Sprünge einer weissen Masse, die septarienartige Mandeln, von einer eisenschüssigen Kruste umgeben, bildet (J. R. M. Robertson, J. **1882.** 1526; Ch. N. **45.** 95, 101). Er findet sich in flachen Knollen gangartig an einander gereiht in einem zu Grus zerfallenen Serpentine, an Granit angrenzend. Ueber sein Vorkommen am John Davis-Flusse, Crook County, Oregon G. F. Kunz (Ch. C. 1889. **2.** 479; Sill. Am. [3] **38.** 72). Schwarzer Opal, ähnlich dem von Meronitz, Böhmen, findet sich in losen Blöcken bei S. Piero (G. v. Rath, J. **1870.** 1279; Z. geol. Ges. **22.** 643; vergl. auch Opal, Vorkommen, SG. und Zusammensetzung). Er findet sich als Absatz des Upper-Geysir-Bassins am Firehole-River (Tealit) (F. M. Endlich, J. **1873.** 1150). — Feueropal, durchsichtig, von hyazinthrother bis weinrother Farbe, findet sich bei Zimapan in Mexiko, Telki-Banya etc., sowie bei Wiselan unweit Colfax an der Grenze zwischen Washington und Idaho (G. Kunz, Ch. C. 1892. **1.** 915; Z. Kryst. **19.** 478). — Gemeiner Opal, durchsichtig bis trübe, bei zarter Trübung im auffallenden Licht blau, im durchfallenden röthlichgelb, sonst weiss, gelbgrün, roth, braun. Schöne Exemplare von Tokay, Telki-Banya, Kosemütz (öfter als Halbedelsteine verschliffen). — Hydrophan ist trübe, wird durch Einlegen in H_2O durchsichtig; er findet sich in Colorado in sphäroïdischen Stücken, welche stark H_2O absorbiren (G. F. Kunz, Ch. C. **1888.** 415; Sill. Am. [3] **34.** 477). — Halbopal, trüb, fettglänzend, von weisser, grauer, auch gelber, rother und brauner Farbe. — Jaspopal, durch Eisen roth und braun gefärbt. — Holzopal, eine Versteinerung. — Menilit (Knollenopal), leberbraun, kastanienbraun, wenig glänzend, undurchsichtig, in Knollen oder geringen Schichten in Mergeln und Schieferthonen, kommt bei Menilmontant bei Paris, Weisskirchen in Mähren etc. vor.

2. Findet sich als Absatz heisser Quellen. Kieselsinter, Kieseltuff, Geyserit in Island, im oberen Yellowstone-Gebiet, in Neuseeland etc. Traubige, nierenförmige, warzige Krusten, stalaktitische Massen; weiss, gelb, röthlich, grau, durchscheinend bis trüb, wenig glänzend bis matt. Kieselsinter nordamerikanischer Geysire mit hohem H_2O-Gehalt beschrieb A. P. Peale (J. **1884.** 1915; Sill. Am. [3] **26.**

243; Z. Kryst. **10.** 311). Die gewaltigen Massen der Absätze von etwa 7000 Quellen des National-Parks (Nordamerika) bestehen fast nur aus SiO_2. Es werden jährlich etwa 0,03 Zoll in den Sinterterrassen abgelagert (A. Hayne, Ch. C. 1892. **1.** 792). — Hyalith, Sinterbildung in Klüften; wasserhell, glänzend, oft doppelbrechend. Auf Klüften des Phonoliths von Waltsch in Böhmen, im Basalt von Schemnitz. Er findet sich sehr ergiebig in dem Steinbruch von Gleinitz bei Jordansmühl in Schlesien. Beschreibung dieses Vorkommens von A. Websky (J. **1878.** 1211; Z. Geol. Ges. **30.** 535). Einen wasserhellen Hyalith von Königsberg bei Schemnitz beschreibt F. Berwerth (J. **1875.** 1208). Hyalith findet sich in Lake County, Colorado, ferner in den Umgebungen der Fälle des Willametteflusses bei Oregon City, Oregon, und in Weiser Valley, Idaho (G. Kunz, Ch. C. 1892. **1.** 915; Z. Kryst. **19.** 478). — Kascholongopal, traubig, nierenförmig, trübe, weiss oder gelblich, auf Island, den Faröern, von Hüttenberg etc., dem Kascholongquarz entsprechende Varietät.

3. Findet sich als Reste von Organismen (Anhäufungen von Kieselpanzern verschiedener Diatomeen). Kieselguhr (Diatomeenerde, Infusorienerde, Tripel, Polirschiefer) in grösseren Lagern in der Lüneburger Haide, in Matra (Karpathen), Dagesfors (Schweden); Aberdeenshire, Algier, Virginia, Ciste maireard, Grampions in Schottland, im Lock Oich, einem der Seen, die vom Caledon-Kanal (Schottland) durchschnitten werden (W. Wallace, J. **1876.** 1225; Ch. N. **34.** 133), sowie in dem Diatomeenlager im Yellowstone-Park (F. Wolle, Ch. C. 1890. **2.** 266; Sill. Am. [3] **39.** 320).

4. Findet sich in Pflanzen, namentlich Gramineen, Equisetaceen, Diatomeen und deren Aschen. Ueber seine Bedeutung für die Entwickelung der Haferpflanze s. C. Kreuzhage und E. Wolff (J. **1884.** 1762; Landw. Vers.-Stat. **30.** 161), über die Rolle von SiO_2 beim Wachsthum des Mais V. Jodin (J. **1893.** 1392; C. r. **97.** 344). — Tabaschir. Die im Bambusrohr vorkommende, als Tabaschir bezeichnete Konkretion erkannte Macie (Phil. Trans. **81.** 368) als wesentlich aus SiO_2 bestehend; Fourcroy und Vauquelin (Mém. d'l'inst. **6.** 382) fanden darin auf 70 SiO_2 30 CaO, K_2O, H_2O und Pflanzenstoff. Nach Turner (Edinb. J. **8.** 335; P. A. **13.** 522) besteht die Substanz, abgesehen von einigen Prozent H_2O, aus K_2O-freier SiO_2, die nur eine Spur CaO enthält. Guibort (J. ph. [3] **27.** 81, 161) bestätigt, dass sie wesentlich aus SiO_2 besteht (Frémy, J. **1855.** 718; C. r. **40.** 128). Aus dem Vorfinden von Diatomeenschildern in dem auf Infusorienerde gewachsenen Weizen ist zu schliessen, dass SiO_2 in kleinen, festen Partikelchen von der Pflanze aufgenommen wird (Wilson, Sill. Am. [3] **11.** 373). In dem Safte von Equisetum hiemale, sowie überhaupt in Pflanzensäften soll ganz verd. Lsg. von Kieselsäure enthalten sein (W. Lange, J. **1878.** 948; B. **1878.** 822; vergl. A. Vogel, Aufnahme von SiO_2 durch Vegetabilien. München 1866; Wolff, Aschenanalysen von landw. Prod. Berlin 1871; F. G. Kohl, Ein Beitrag zur Kenntniss der Mineralstoffe im lebenden Pflanzenkörper, Ch. C. 1890. **1.** 396). Ueber Kieselsäure in den Pflanzen Berthelot und G. André (Ch. C. **2.** 748; A. ch. [6] **27.** 145; Ch. C. 1892. **1.** 485; C. r. **114.** 257).

5. Findet sich in manchen Thierstoffen, so in den Federn der

Vögel, besonders solcher, deren Nahrung (Körner und Getreide) reicher an SiO_2 ist (Gorup-Besanez, J. **1847/48.** 935; A. **61.** 46; **66.** 321), im Blut derselben (Henneberg, A. **61.** 261), in den Igelstacheln, den Haaren des Menschen und verschiedener Säugethiere (Gorup-Besanez, A. **66.** 321; J. **1847/48.** 935), in den Exkrementen von Schweinen, Kühen, Schafen und Pferden (J. R. Roger, J. **1847/48.** 934; A. **65.** 85).

Bildung. 1. Bei chemischen Prozessen. Amorphes SiO_2 erhält man bei der Zersetzung (Aufschliessung) von Silikaten, nach dem Glühen der hierbei entstehenden Hydrate, als weisses, rauhes Pulver. Beim Erhitzen einer Lsg. von Natriumsilikat im zugeschmolzenen Rohre wird SiO_2 aus dem Glase aufgelöst unter Bildung eines SiO_2-reicheren Silikats, das beim Erstarren bei niedriger T. SiO_2 als amorphes Hydrat wieder abgibt (O. Maschke, J. **1872.** 227; P. A. **145.** 549; **146.** 90). Die durch CO_2 aus Wasserglas gefällte Kieselsäuregallerte erstarrt beim Trocknen syrupartig zu einer weichbrüchigen Masse und wird schliesslich hart mit den Eigenschaften des edlen Opals (Maschke, J. **1855.** 365; Z. geol. Ges. **7.** 438). Bei der Dialyse eines Silikats mit einer alkalischen Lsg. von Thonerde bildet sich ein pulveriger Niederschlag von SiO_2 (Le Chatelier, J. **1874.** 235; C. r. **78.** 1046). Durch Einwirkung von verd. H_2SO_4, HNO_3, HCl durch eine poröse Wand hindurch auf Kaliumsilikat erhielt Frémy H_2O- und etwas KOH-haltige opalartige Kryst., welche sich in konz. Kalilauge lösten. Dieselben Kryst. erhält man durch Zersetzung mit CO_2 (Frémy, C. r. **72.** 702). SiO_2 scheidet sich durch den elektrischen Strom aus den Alkalisalzen als weisse Masse ab (C. Luckow, J. **1880.** 1139; Fr. **1880.** 1; Ch. N. **41.** 213). Eine künstliche Pseudomorphose von Opal nach Fayalit wurde erhalten durch Glühen von künstlichem Fayalit und Ausziehen des gebildeten Fe_2O_3 mit HCl. Aehnlich verhielt sich künstlicher Knebelit (A. Gorgen, J. **1884.** 2000; C. r. **98.** 1281).

Durch Eingiessen von verd. Wasserglas-Lsg. in verd. HCl nach einiger Zeit erhaltene, dann sorgfältig gewaschene Kieselsäure besitzt nach dem Trocknen zu einer durchsichtigen Masse die Eigenschaften des Hyaliths, Zusammensetzung annähernd H_2SiO_3; SG. das des Opals (F. Ullik, J. **1878.** 227; B. **1878.** 2144).

2. Bildung durch Pseudomorphose. In ähnlicher Weise wie kryst. SiO_2 setzt sich auch amorphes SiO_2 als ein Resultat langandauernder chemischer Umsetzungen in den Formen der verdrängten Mineralien ab (Literatur vergl. SiO_2, Bildung).

Darstellung. Durch Glühen von Kieselsäurehydrat erhält man amorphes SiO_2 als zerreibliches, weisses, rauhes Pulver. — Bei langsamer Zersetzung von mit wenig $SiCl_4$ gemischtem Kieselsäureäther durch H_2O bildet sich Opal vom SG. 1,77. Bei Gegenwart färbender Substanzen, z. B. einer alkoholischen Lsg. von Farbstoffen, erhält man Opalvarietäten (Ebelmen, C. r. 1845. **21.** 502; J. **1847/48.** 1162; A. ch. [3] **16.** 219; B. J. **25.** 754; C. r. **25.** 855). Aus einer sehr verd. Lsg. von kieselsaurem Kali scheidet sich bei Gegenwart von Gyps durch CO_2 der Luft allmählich neben kryst. $CaCO_3$ plattenförmige Kieselsäure mit 12% H_2O ab, welches Glas ritzt, und ausserdem fein zer-

theiltes SiO_2 von gleicher Härte, welches bei Behandlung mit heisser Kalilauge durchsichtige, doppelbrechende Blättchen von Opal hinterlässt (A. Becquerel, J. **1853**. 5; C. r. **36**. 209; J. pr. **59**. 7). — Durch allmähliche Einwirkung beim Ueberschichten von verd. Oxalsäurelsg. auf kieselsaures Natron wird ein H_2O-haltiges, quarzartiges SiO_2 (Hydrophan) gewonnen, das härter ist als Glas, bei Rothglut wie Kochsalz dekrepitirt, das SG. 1,97 besitzt, und beim Erhitzen sich in einen weissen Sand verwandelt. In kochender Kalilauge lösl. (E. Monier, J. **1877**. 238; C. r. **85**. 1053; J. **1878**. 227; C. r. **86**. 1318). Die elektrolytisch erhaltene Kieselsäure bildet bei gelinder Wärme oder im Vakuum getrocknet eine rissige, milchweisse Masse, welche Glas ritzt, in H_2O geworfen wie Hydrophan durchsichtig wird und nach dem Trocknen geglüht 13,02% H_2O verliert (Becquerel, J. **1861**. 203; C. r. **53**. 1196). Durch langsame Zersetzung von mit Alk. gemischtem Kieselsäureäther bildet sich Hydrophan (neben Hyalith) (Ebelmen, J. **1847/48**. 1162; A. ch. [3] **16**. 219; B. J. **25**. 754; C. r. **25**. 855). Durch langsame Zersetzung von $SiCl_4$-Dampf in feuchter Luft bildet sich ein Kieselsäurehydrat in Form eines dem Hydrophan ähnlichen Aggregates, welches getrocknet undurchsichtig, in feuchtem Zustand durchsichtig und glasähnlich ist: Zusammensetzung $(SiO_2)_9.4H_2O$ (Langlois, J. **1858**. 130; A. ch. [3] **52**. 331). — Kieselsinter. Beim Uebertropfen von 1%iger etwas CO_2-haltiger Lsg. von Kieselsäure (durch Dialyse erhalten) über recente Korallen in einem Trichter hatte sich nach einiger Zeit so viel SiO_2 abgeschieden, dass keine Flüss. mehr durchging. Das Filtr. hatte alles SiO_2 abgegeben, enthielt aber $CaCO_3$, während die Struktur der Korallen noch deutlich erhalten war (Church, J. **1862**. 718; Phil. Mag. [4] **23**. 95). — Man senkt zur künstlichen Darstellung des Hyaliths bei gewöhnlicher T. die poröse Thonzelle einer Batterie, welche mit rauchender H_2SO_4 gefüllt ist, in syrupförmiges Natriumsilikat. In weniger als 48 Stunden ist das Silikat durch eine bröckelige Masse ersetzt, die nach längerem Kochen mit gewöhnlicher H_2SO_4 unter öfterem Ersatz der H_2SO_4 und Auswaschen mit H_2O opalartiges, H_2O-haltiges SiO_2 gibt (St. Meunier, Ch. C. **1891**. 1044; C. r. **112**. 953).

Entstehung. Das Vorkommen des amorphen SiO_2 in der Natur, insbesondere des Opals, weist in allen Fällen auf eine Entstehung auf wässerigem Wege hin. In geschichtlicher Zeit vollzog sich die Bildung von Opal, Hyalith und anderen Varietäten z. B. in dem römischen Mauerwerk von Plombières, welches von den dortigen Thermen bespült wird (Daubrée, J. **1858**. 755; C. r. **46**. 1086). Die Bildung der Beckite und der wie Korallen etc. grösstentheils aus SiO_2 bestehenden Mineralien der Triasgruppe, wie auch des schönen Quarzsinters in den an SiO_2, weniger an SiO_2-Salzen reichen Quellen auf Island, zu Luzon, auf den Philippinen etc. erklärt sich durch die leichte Fällbarkeit der gelösten Kieselsäure durch Erdalkalien, namentlich $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$ als Salze und gelatinöse Kieselsäure (Church, J. **1862**. 137; Ch. N. **5**. 95; Soc. **15**. 107; Ch. C. **1863**. 80; J. pr. **89**. 187). Die Verkieselung organischer Thierkörper findet nur statt, wo organische Substanz vorhanden ist, und niemals unmittelbar an deren kalkiger Schale. Das SiO_2 erscheint zuerst in Form eines Wärzchens im Innern und ver-

breitet sich von da nach aussen (L. von Buch, J. **1852**. 929; A. B. **1828**). Dagegen findet Petzholdt, dass die Silifikation eine von der Oberfläche ausgehende Erscheinung sei und die kalkige Schale selbst angegriffen werde. Die Wärzchen und Ringsysteme sind nur sekundäre Erscheinungen (Petzholdt, J. **1852**. 929; Silifikation organ. Körper. Halle 1853). Der Fossilirungsprozess verkieselter Hölzer ist ein äusserst mannigfaltiger. Entweder verkieseln die Hölzer frisch oder nach Verwandlung in Braunkohle. Die kieselhaltige Flüss. zieht sich vorzugsweise in den Zellwänden herab, dringt von hier in die Zellhöhlen und erfüllt diese in strahligen, konzentrischen Schalen oder traubigen Massen. Die Verkieselung ist immer mit der Gegenwart H_2SO_4-haltiger Quellen verbunden. Die Hölzer zeigen den stetigen Uebergang von wohlerhaltenem Holz bis zu strukturlosem Opal, was durch längere Einwirkung von H_2SO_4 bedingt wird (Schmid und Schleiden, J. **1855**. 990; J. Min. **1855**. 576).

Die Zersetzung von Alkalisilikat bei der Dialyse in Alkali und freie Kieselsäure (Le Chatelier, J. **1874**. 235; C. r. **78**. 1046) erklärt vielleicht die Bildung von Kieselsteinen in der Kreide, indem letztere die Stelle einer Membran vertreten hat (St. Claire Deville, J. **1874**. 236; C. r. **78**. 1048). Ueber die Mitwirkung von Algen bei der Bildung der Kieselabsätze der Quellen des Yellowstone-Parkes Weed (Ch. C. 1891. **1**. 725).

Physikalische Eigenschaften. Amorphes, weisses, rauhes Pulver oder durchsichtige bis trübe (als Mineral auch gefärbte), kompakte Massen. SiO_2 gehört zu den schwer schmelzbaren Körpern, schmilzt im Knallgasgebläse zu einer klaren Glasperle (Marcet, Stromeyer, Clarke) ebenso im Volta'schen Flammenbogen (H. Davy). — In Deville's Ofen schmilzt sie im Graphittiegel, ohne zu fliessen (Deville, A. ch. [3] **46**. 182; J. **1856**. 316), lässt sich im Knallgasgebläse zu Fäden ausziehen, die zu durchsichtigem Glas erstarren (Gaudin, B. J. **20**. [2] 77; A. **31**. 351; J. ph. **25**. 329), verflüchtigt sich bei sehr hoher T. In den oberen Regionen der Hochöfen findet sich reines SiO_2, offenbar verflüchtigt (H. Rose, J. **1859**. 147; P. A. **108**. 651, 25). Feine, seidenartig glänzende Nadeln, konzentrische Lagen bildende Fasern vom SG. 2,323 (Oesten, Rose, l. c.). In einem mit Retortengraphitstückchen geheizten Deville-schen Ofen verlor bei höchster T. (Sied. des Pt) ein Quarzstück von 2,652 g 1,102 g = 41,5 % durch Verdampfung, ein zweites von 4,517 g, verlor 1,782 g = 39,4 %. Dasselbe verlor weiter noch 0,684 g und weiter abermals 0,971 g. Wurde es jetzt abermals (bei Verbrennung von 4 kg Graphit in 2 Stunden) geglüht, so verschwand es vollständig. Bei Gusseisenschmelzhitze ist SiO_2 noch nicht flüchtig (Cramer, Z. angew. Chem. **1892**. 484).

Spezifisches Gewicht. Aus Silikaten (bei Analysen) gefälltes SiO_2 besitzt nach dem Glühen das SG. 2,3 (dem Tridymit entsprechend) (Rammelsberg, J. **1872**. 228; B. **1872**. 1006).

SG. des geschmolzenen Quarzes 2,220 (St. Claire Deville, J. **1855**. 14; C. r. **40**. 769; P. A. **96**. 618; J. pr. **65**. 345), des in Hochöfen wahrscheinlich sublimirten SiO_2 2,323 (Oesten, Rose, J. **1859**. 147; P. A. **108**. 25, 651) eines durch allmähliche Einwirkung von verd.

oxalsaurem auf kieselsaures Natron erhaltenen quarzartigen SiO_2 1,97 (E. Monier, J. **1877**. 238; C. r. **85**. 1052). — Jaspopal aus dem Gange im Hohlberg am Langenberg im Siebengebirge hat das SG. 2,11; der von der Casseler Haide 2,08; wenig glänzender, leberbrauner Jaspopal vom Stenzelberg (Siebengebirge) 2,09; erdiger, gelblichweisser, noch muscheligen Bruch zeigender Jaspopal vom gleichen Fundort 2,04; gelbbrauner, glänzender Jaspopal von ausgezeichnet muschligem Bruch von der Rosenau (Siebengebirge) 2,09; eine auf letzterem sitzende weissliche Verwitterungsrinde 2,06. Analyse dieser Mineralien vergl. Opal (Jaspopal) S. 490 (Schnabel und v. d. Marck, J. **1852**. 849). SG. 2,4903 und 2,0816 (H_2O-haltig) (Endlich, A. C. Peale, J. **1873**. 1150; Sill. Am. [3] **6**. 66); eines Opales aus Rising-Fawn in Dade-County, Georgia (Glossecollit) 2,2 (Shephard, J. **1857**. 663; Sill. Am. [2] **24**. 124), des Opals von S. Piero (vergl. Vorkommen und Zusammensetzung) 1,990 bei 21°, des schwarzen Opals von S. Piero (vergl. Vorkommen und Zusammensetzung) vor dem Glühen 2,062 bei 21°, nach dem Glühen 1,953 (G. vom Rath, J. **1870**. 1279; Z. geol. Ges. **22**. 643) eines gelblichweissen Halbopals von der Klause bei Gleichenberg (Analyse vergl. Zusammensetzung) 2,255 (M. Schuster, J. **1878**. 1211; Min. und Petr. Mitth. [2] **1**. 371), des Hydrophans aus Colorado (inkl. Poren nebst eingeschlossener Luft) 1,06, ohne Poren und eingeschlossene Luft 2,14 (A. H. Church, Ch. C. 1890. **1**. 334; Min. Mag. and Journ. Min. Soc. London **8**. 181), einer hydrophanähnlichen weissen Masse aus den Meerschaumgruben bei Theben (vergl. Zusammensetzung) 2,11 (Tschermak, J. **1861**. 978; A. W. **43**. 387), eines Kieselsinters, abgesetzt von einer heissen Quelle bei Manado, Nordcelebes, 2,14 (A. Frenzel, J. **1880**. 1410; Min. und Petr. Mitth. [2] 3. 293), des amorphen SiO_2 von Olomuczan 2,68 (F. Sandberger, J. **1870**. 1279), des Absatzes des Black-Sand-Geyser im oberen Bassin im National-Park, Nordamerika (Analyse vergl. Zusammensetzung) 2,08 (H. Leffmann, J. **1881**. 1356; Ch. N. **43**. 124). Verkieseltes Holz hat das SG. 2,59 (Ausdehnung dieses Holzes durch Wärme vergl. daselbst) (Le Chatelier, Ch. C. 1890. **2**. 712; Bl. soc. franç. Min. **13**. 112). Diatomeenpellit aus Drakerville, Morris County, New Jersey, 1,11 (Analyse vergl. Zusammensetzung) (J. W. Mc Kelvey, J. **1885**. 2274; Ch. N. **51**. 35). Infusorienerde von Virginia, weissgelblich (Analyse vergl. Zusammensetzung) in natürlichem Zustand 0,922, gepulvert 2,321 (J. M. Cabell, J. **1884**. 1914; Ch. N. **50**. 219).

Härte des Opals 5,5 bis 6,5. Ausdehnung durch Wärme siehe kryst. SiO_2 S. 470. Ein dünngeschliffenes Plättchen von Hydrophan wird in H_2O ganz durchsichtig, der Brechungsindex ist daher derselbe, wie der des H_2O (C. Christiansen, J. **1885**. 303; P. A. [2] **24**. 439). — Circularpolarisation ist bei Opal, Hyalith, Tabaschir, amorphem SiO_2 nicht vorhanden (Biot, J. **1847/48**. 204; A. ch. [2] **9**. 372; **10**. 63; [3] **10**. 5, 175, 307, 385; **11**. 82). Spectrum des Opals Crookes (J. **1869**. 175); des Edelopals Behrens (J. **1874**. 1245). Stäbchen aus geschmolzenem Quarz isoliren die Elektricität in trockener und feuchter Luft besser als Stäbchen von gewöhnlichem oder Bleiglas, wobei besonders bemerkenswerth ist, dass dies Isolationsvermögen durch Benetzen mit H_2O und NH_3-Lsg. kaum beeinträchtigt wird (C. V. Boys, Ch. C. 1893. **1**. 901; Phil. Mag. [5] **28**. 14; J. Min. **1892**. 502).

Wärmetönung bei Umwandlung. SiO_2 gibt bei Umwandlung in Gallerte (aus der aus verd. Wasserglas durch HCl gefällten Kieselsäure durch Zusatz einer Spur NH_3 bereitet) eine Wärmeentwickelung von + 12,2 cal. Neutralisirt man konz. Wasserglas mit HCl, so beobachtet man, da hierbei sogleich Kieselgallerte ausfällt, die gleiche Wärmetönung (E. Wiedemann und Ch. Lüdeking, J. **1885**. 114; P. A. [2] **25**. 145). Wärmewirkung bei der Benetzung von SiO_2 mit H_2O, Benzol, Amyl- und Aethylalkohol F. Meissner (J. **1886**. 206; P. A. [2] **29**. 114).

Absorption von H_2O. 0,578 g Opal aus Colorado absorbirten 0,276 g H_2O, d. i. 47,75 % Zuwachs. Die absorbirende Kraft unter Berücksichtigung der Poren beträgt 50,05 %, d. i. die Hälfte des eigenen Volumens (A. H. Church, Ch. C. 1890 **1**. 334; Min. Mag. and Journ. Min. Soc. London **8**. 181). Hydrophan aus Colorado in sphäroïdischen Stücken von 5 bis 25 mm Durchmesser wird unter H_2O durchsichtig, absorbirt stark H_2O.

Probe	trocken	feucht	absorb. H_2O	Dichte
1	0,880	1,342	0,588	2,110
2	0,644	0,934	0,416	2,091
3	0,730	1,109	0,379	2,097
4	1,8745	—	1,0595	2,191

(G. F. Kunz, Ch. C. **1888**. 415; Sill. Am. [3] **34**. 477).

Absorptionskraft von Kieselguhr von Lauenburg 316; von Diatomit von Sutherland 382; von Diatomit von Aberdeenshire 639 (W. J. Macadam, J. **1885**. 2273; Ch. N. **52**. 253). Infusorienerde hat ein grosses Absorptionsvermögen gegenüber Farbstoffen (G. Engel, J. **1880**. 1376; D. **235**. 150).

Diffusion von Gasen durch Hydrophan G. Hüfner (J. **1882**. 84; A. P. [2] **16**. 253).

Zusammensetzung der Varietäten von amorphem SiO_2.

Opal.

<table>
<tr><th></th><th>SiO_2</th><th>Al_2O_3</th><th>Fe_2O_3</th><th>CaO</th><th>MgO</th><th>K_2O</th></tr>
<tr><td>1a</td><td>96,12</td><td>0,50</td><td>3,30</td><td>Spur</td><td>0,08</td><td>—</td></tr>
<tr><td>1b</td><td>96,05</td><td colspan="2">3,49</td><td>—</td><td>0,40</td><td>0,06</td></tr>
<tr><td>2a</td><td>94,49</td><td>0,6</td><td>4,85</td><td>Spur</td><td>0,60</td><td>—</td></tr>
<tr><td>2b</td><td>94,67</td><td colspan="2">5,26</td><td>—</td><td>0,02</td><td>0,05</td></tr>
<tr><td>3</td><td>95,55</td><td colspan="2">4,37</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
</table>

1 Brauner, glänzender Opal aus Trachyt von der Rosenau im Siebengebirge; 2 eine den vorigen umgebende scharf abgegrenzte, matte, gelbe Opalrinde; 3 gelber Opal von gleichem Fundort. Die Analysenzahlen sind nach Abzug von 5,11 resp. 5,60 Glühverlust bei 1a und 1b und von 6,77 resp. 5,95 Glühverlust bei 2a und 2b auf 100 Thle. berechnet (G. Bischoff, J. **1851**. 762).

Jaspopal.

	SG.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Glühverlust
1	—	93,33	0,83	5,50	0,26	0,08	—	5,65
2	—	96,23	0,76	3,01	Spur	Spur	—	5,61
3	—	91,69	1,01	7,30	Spur	Spur	—	5,22
4	—	85,31	10,27	4,01	0,18	—	0,23	5,60
5	2,11	91,19	1,02	7,45	—	0,20	0,14	5,11
6	2,08	90,63	1,74	7,00	Spur	0,63	—	4,83
7	2,09	93,58	0,33	5,92	—	0,17	Spur	5,67
8	2,04	91,44	0,89	7,06	—	0,34	0,27	7,02
9	2,09	97,26	0,15	2,28	—	0,19	0,12	5,61
10	2,06	94,53	0,29	5,00	—	0,18	?	5,08

1 Dunkelbrauner, glänzender Opal von der Rosenau im Siebengebirge; 2 gelber, mit dem vorigen in Streifen wechselnder Opal; 3 eine gelbliche, zerreibliche, nierenförmige, auf dem glänzenden Opal sitzende Masse; 4 eine ähnliche, gleichfalls von dem ersteren Handstück abgeschlagene Masse; 5 Jaspopal aus dem Gang im Hohlweg am Langenberge; 6 desgl. von der Casseler Haide; 7 ein wenig glänzender, leberbrauner Jaspopal vom Stenzelberge; 8 erdigen, gelblichweissen, noch muscheligen Bruch zeigender Jaspopal vom gleichen Fundort; 9 gelbbrauner, stark glänzender Jaspopal von ausgezeichnet muscheligem Bruch von der Rosenau; 10 eine auf letzterem sitzende weissliche Verwitterungsrinde (Schnabel und von der Marck, J. **1852**. 849).

Zusammensetzung des milchweissen Opals von Kaschau (Ungarn)

SiO_2	$FeCO_3$	$CaCO_3$	H_2O
62,16	3,22	0,50	4,31

(C. v. Hauer, J. **1853**. 790); des Opals aus der Nähe von Harmanjick in Kleinasien

SiO_2	MgO	H_2O
92,00	3,00	4,15

(Smith, J. **1853**. 790). Opale aus verschiedenen Fundorten enthalten 3,6 bis 13,8% H_2O (Frémy, J. **1853**. 790; A. ch. [3] **38**. 327), solcher aus Rising Fawn in Dade-County, Georgia (Glossecollit) 17% H_2O (Shepard, J. **1857**. 663; Sill. Am. [2] **24**. 124). Ein in festem Trachyt zu Czernewitza, Ungarn, in gallertartigem Zustande befindlicher Opal gab 46,96% SiO_2, 36,56 Al_2O_3 und Fe_2O_3, 16,10 H_2O (Nöggerath; Landolt, J. **1858**. 690). Australische Opale enthielten:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO[1]	CO_2	H_2O
1	93,57	—	—	—	—	—	—	6,43
2	67,31	30,94	2,15	—	—	—	—	—
3	35,89	2,99	47,72	3,55	0,55	0,46	—	—
4	65,94	13,54	14,04	—	—	1,03	3,88[2]	1,03

1 Opal; 2 weisser Kern der Mandeln; 3 Kruste der Mandeln; 4 Sandstein R. U. Robertson, J. **1882**. 1256; Ch. N. **45**. 95, 101).

[1]) Alkalien. [2]) Aus der Differenz bestimmt.

Der Glühverlust des Opals von S. Piero (vergl. Vorkommen, SG.) beträgt 9,48, der des schwarzen Opals von dort (vergl. Vorkommen, SG.) 6,36 (G. vom Rath, J. **1870**. 1279: Z. geol. Ges. **22**. 643). Edler Opal von Czernewitza enthält:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	H_2O
89,54	0,27	4,94	0,17	5,06

(Klaproth, Beitr. **4**. 156). Opal von der Waddela-Ebene, Abessinien, dunkelschmutziggrün, zum Theil weiss, äusserlich gelblichweiss, verwittert, besteht aus:

SiO_2 lösl.	SiO_2 unlösl.	H_2O	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO
90,562	2,049	5,656	0,933	Spur	0,137	0,311

(Maskelyne und Flight, J. **1870**. 1279; Ch. N. **22**. 259; B. **1870**. 936). Der Feueropal von Washington-County hat die Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	H_2O
91,89	1,40	0,002	5,84

(G. J. Brush, J. **1850**. 707); der Feueropal von den Faröern:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O K_2O	H_2O
88,73	0,99	—	0,49	1,48	0,34	7,97

(Forchhammer, P. A. **35**. 331); der Feueropal von Zimapan. Mexiko:

SiO_2	Fe_2O_3	H_2O
92,00	0,25	7,75

(Klaproth, Beitr. **2**. 151; **4**. 156). Analysen von sogen. Isopyren bestätigen die von H. Fischer aufgestellte Vermuthung, dass dieselben unreine Opale sind.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CuO	H_2O
1	93,042	—	3,229		—	—	1,381	2,718
2	92,790	—	2,101	—	0,354	0,354	—	4,068
3	73,153	0,055	9,531	10,621	0,297	0,111	—	5,462
4	76,215	0,151	9,049	8,857	0,319	0,201	0,629	4,758

1 Von St. Just, Cornwall, dunkelbraun mit Opal in Höhlungen, Pyrolusitdendriten und mitunter gediegenem Cu; 2 Suckasunny, New Jersey, olivengrün; 3 und 4 St. Just, Cornwall, leberbraun; 3 ist gemeinschaftlich mit einem jaspisähnlichen; 4 in kieseliger Matrix gleichzeitig mit Eisenocker, Pyrolusit und Melakonit eingeschlossen. In Kalilauge ist 3 unter Zurücklassung von 25%, 4 von 25,630% lösl. (N. Story Maskelyne und Flight, J. **1872**. 1098; Soc. [2] **10**. 1049).

Halbopal aus dem Augitandesit von Gleichenberg, Steiermark:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
74,45	10,31	0,86	0,37	0,72	2,37	0,93	9,80

(Kišpatić, J. **1881**. 1357; Min. und Petr. Mitth. [2] **4**. 122). Gelblichweisser Halbopal vom SG. 2,255, das Zersetzungsprodukt eines Trachytes von der Klause bei Gleichenberg, besteht aus:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
74,45	10,31	0,86	0,37	0,72	2,37	0,93	9,80

Material bei 100° getrocknet, hierbei Verlust 3,23% H_2O (M. Schuster, J. **1878.** 1211; Min. und Petr. Mitth. [2] **1.** 371).

Halbopal vom Schiffenberg bei Giessen enthält:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	H_2SO_4	H_2O
90,20	1,86	4,11	0,86	0,90	0,80	0,131	2,73

(Wrightson, A. **54.** 358); solcher aus dem Dolerit von Steinheim bei Hanau:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	H_2O
82,75	3,50	3,00	0,25	10,00

(Stucke, Rammelsberg, Min. Chem. **1860.** 134). Ein Opal vom SG. 2,4903, der sich als Absatz des Upper-Geysir-Bassins am Firehole-River bildet, enthält:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Li_2O	Glühverlust
95,84	Spur	Spur				1,50

Eine zweite lichtgrüne Probe vom SG. 2,0816 gab 6,3% H_2O (F. M. Endlich, Sill. Am. [3] **6.** 66). Ein mit 2,65 bis 3,34% As_2S_3 verunreinigter Opal von Auhorn, als Forcherit bezeichnet, kommt bei Reittelfeld in Obersteier auf Gängen in quarzreichem Gneiss vor (Maly, J. **1862.** 718; J. pr. **86.** 501). Ein Opal mit 8,85% H_2O, entsprechend der Formel $3SiO_2,H_2O$, verlor im trockenen Luftstrom bei 100° 5,01% H_2O, wodurch die Verbindung $6SiO_2,H_2O$ entstand. Der Rest H_2O entwich sehr langsam.

Mikroskopische Untersuchung der Bestandtheile des Opals. Als Gemengtheile treten neben der Opalmasse auf: Hydrophan, Quarz, Fe_2O_3, Eisenhydroxyd, Nontronit, Grünerde, Serpentin, Schwefelarsen und Kalk. Nach der Struktur unterscheidet man homogene (Feueropal, Glasopal, Edelopal, Hyalit) und gemengte Opale (Behrens, J. **1871.** 1140; A. W. [2] **64.** 519; J. Min. **1872.** 316). Im Opal aus Trachyt von Nagy Leáz (ungarisches Komitat) sind die Wände zahlreicher Hohlräume mit kleinen Sideritrhomboëdern ausgekleidet (v. Fullon, Ch. C. **1888.** 1127). Beckitschalige Inkrustationen auf Korallen oder Kalkstein in einem rothen Konglomerat der Trias von Nordschottland, besonders von Torbay, von hornsteinartiger Beschaffenheit und schwankender Zusammensetzung mit vorwiegendem SiO_2-Gehalt enthalten:

SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	Li_2O	H_2O	CO_2	Cl	Verlust
90,701	0,440	0,075	5,090	0,002	0,030	Spur	—	0,700	2,270	0,040	0,656
93,037	2.260	Spur	1,010	0,014	0,075	Spur	—	1,072	1,530	0,091	0,911
93,115	2,760	0,002	0,097	0,007	0,019	Spur	—	1,56	2,44	Spur	—
92,700	3,031	0,060	0,070	Spur	0,017	Spur	—	0,960	2,510	Spur	0,652
97,207	2,700	0,012	0,780	Spur	Spur	Spur	—	1,760	1.970	Spur	0,071
91,960	1,350	Spur	2,940	Spur	Spur	Spur	—	2,100	1,640	Spur	0,010
92,119	3.030	Spur	2,160	0,021	Spur	Spur	Spur	0,170	2,290	Spur	0,210

Kalkfreie Varietäten des Beckits hatten bis auf einen grösseren Gehalt an Fe_2O_3 die Zusammensetzung des Feuersteins (Church, J. 1862. 718; Phil. Mag. [4] 23. 95).

Hydrophan von Hubertusburg, Sachsen, besteht aus:

SiO_2	Al_2O_3	H_2O
98,75	0,10	0,10

(Klaproth, Beitr. 2. 151; 4. 156); ein hydrophanähnliches, weisses, unvollkommen muschelig brechendes, in H_2O durchscheinend werdendes Mineral vom SG. 2,11 und der Härte 5 aus den Meerschaumgruben von Theben zeigt die Zusammensetzung:

SiO_2	MgO	H_2O
85,8	4,9	9,4

(Tschermak, J. 1861. 978; A. W. 43. 381).

Holzopal von Oberkassel bei Bonn:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
93,01	0,12	0,37	6,12

(R. Brandes, Nöggerath, Gebirge Rheinlands und Westfalens 1. 338; Rammelsberg, Min. chem. 1860. 133); brauner Holzopal von Telki-Banya:

SiO_2	Fe_2O_3	H_2O
43,5	47,0	7,5

(Klaproth, Beitr. 2. 151; 4. 165); Holzopal von Quegstein, Siebengebirge:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2SO_4 und Kohle	H_2O
86,00	0,50	3,50	0,20	9,97

(Brandes, Nöggerath, Gebirge Rheinlands und Westfalens 1. 338; Rammelsberg, Min. chem. 1860. 134).

Hellgelbe bis roth gefärbte Kieseltuffe von den Quellen Apatscha, Bauna und Malka zeigen die Zusammensetzung:

SiO_2	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Fe_2O_3	H_2O
77 bis 83	1 bis 4	3 bis 4	2 bis 9	6 bis 7

(C. Schmidt, J. 1885. 2321). Kieselsinter vom SG. 2,14, der gleichzeitig mit Schwimmkiesel, Kalkspath und einer kaolinartigen Masse von einer heissen Quelle bei Manado, Nordcelebes, abgesetzt wurde, besteht aus:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	H_2O
91,02	3,40	0,14	6,98

(A. Frenzel, J. 1880. 1410; Min. und Petr. Mitth. [2] 3. 293).

Zusammensetzung von verkieselten Hölzern.

	Ges.	SiO_2 in KOH lösl.	Fe_2O_3 und Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Glühverlust
1	97,1	12,8	1,3	0,1	0,3	0,2	1,0
2	96,2	17,6	2,6	0,2	0,1	0,4	1,1
3	96,2	13,4	1,5	1,1	0,1	0,3	1,0
4	96,6	19,1	1,7	0,4	—	0,3	1,4
5	94,3	11,9	1,4	1,9	0,1	0,3	1,4
6	93,0	15,9	0,5	0,2	0,1	0,3	5,6
7	94,3	86,9	0,3	0,1	0,1	0,3	3,8
8	93,1	89,8	2,9	0,1	—	0,2	4,8
9	91,1	75,4	3,8	0,6	0,1	0,6	4,7
10	93,8	92,7	1,0	0,1	0,1	0,2	5,1

1 Peuce Schmidiana Schld. von Pondichery (Hornstein); 2 Prasonius Cottai Corda von Chemnitz; 3 Dadoxylon Stigmolithus Endl. von da (2 und 3 sächsische Staarsteine); 4 Ungerites tropicus Schld. von Kostenblatt; 5 Peuce dubia Schld.; 6 Peuce sibirica Schld. aus Sibirien (4, 5 und 6 viel weniger hart); 7 Schmidides vasculosus Schld. von Tapolesan; 8 Peuce pauperrima Schld. aus dem Zempliner Komitat; 9 Peuce zipseriana Schld. von Libethen (7, 8 und 9 ungarische Holzopale); 10 Peuce australis Ung. von Neu Südwales (Halbopal) (E. E. Schmid und M. J. Schleiden, J. **1855**. 990; J. Min. **1855**. 576).

Absätze der Geyserquellen auf Island.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
98,0	1,5	0,5

(Klaproth, Beitr. 2. 109; 5. 112; 6. 348).

SiO_2	Al_2O_3	H_2O
94,01	1,70	4,10

(Kersten, Schw. **66**. 25).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O K_2O	H_2O
84,43	3,07	1,91	0,70	1,06	0,92	7,88

(Forchhammer, P. A. **35**. 331).

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
87,67	0,71	0,40	0,82	Spur	10,40

(Damour, Bl. geol. [2] 5. 157).

Scriblaquelle auf Island.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2SO_4	H_2O
88,26	0,69	3,26	0,29	0,11	0,11	2,49	4,79

(Bickel, A. **70**. 290).

Badhstofa-Quelle.

Si_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2SO_4	H_2O
91,56	1,04	0,18	0,33	0,47	0,16	0,19	0,33	5,76

(Bickel, A. **70**. 291).

Heisse Quellen von Faupo auf Neuseeland.

(Nach dem Trocknen bei 100°.)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	NaCl	H_2O
94,20	1,58	0,17	0,85	3,06

(Mallet, Phil. Mag. [4] 5. 285; J. 1853. 19; J. pr. 59. 158).

Zusammensetzung der Absätze der Geyserquellen im National-Park, Nord-Amerika.

	SiO_2	Al_2O_3 und Fe_2O_3	CaO	H_2O	Härte
1	94,0	1,0	—	5,3	6,5 bis 7
2	94,0	Spur	0,1	5,2	6,5 bis 7
3	94,1	—	—	1,0	7
4	87,1	—	—	10,6	6
5	90,0	2,6	1,6	5,0	5,5
6	19,0	—	—	8,0	5
7	87,3	2,2	—	10,3	5,5 bis 6

1 Black-Sand Geysir im oberen Bassin, geschichtet abwechselnd weiss und fleischfarben, SG. 2,08; 2 Yellow-Crater-Quelle im Shoshane, Bassin, weiss, deutlich geschichtet; 3 Witch-Creek im Heart-Lake-Bassin, ungeschichtet schneeweiss mit Eisenflecken; 4 Pearls-Geysir im Gibbon-Bassin, Rollstück; 6 Deluge-Geysir, Witch Creak im Heart-Lake-Bassin; thonartige Masse, oberflächlich Stalaktiten; 7 Rustic-Geysir im Heart Lake-Bassin, drusig, Holz einschliessend (H. Leffmann, J. 1881. 1356; Ch. N. 43. 124).

Hyalith von Waltoch in Böhmen enthält:

SiO_2	Fe_2O_3	CaO	H_2O
95,5	0,8	0,2	3,0

(Schaffgotsch, P. A. 68. 147).

Kascholongopal von den Faröern:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
95,32	0,20	0,06	0,40	0,06	0,07	3,47

(Forchhammer, P. A. 35. 331).

Die Zusammensetzung der weissen, dem Schwimmkiesel ähnlichen Masse, welche die Feuersteine in den rothen Thonen im Departement Seine inférieure umgibt, ist folgende:

H_2O	SiO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O
1,1	84,5	15,0	Spur	—
0,3	89,2	10,4	Spur	Spur
—	88,9	11,4	Spur	—

Infusorienerde aus dem Lager bei Hützel in der Lüneburger Haide enthält:

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaO.CO_3$	org. Subst.	H_2O
1	86,44	1,48	1,64	1,31	2,31	6,75
2	80,92	1,82	3,53	1,50	3,89	7,90

1 Eine rein weisse Probe; 2 eine graulich gefärbte (Sauerwein, J. 1864. 848; D. 172. 396; vergl. Z. 1855. 1020).

Die Erde des Lagers am südlichen Rande der Lüneburger Haide unweit Ebsdorf enthält:

	H_2O	org. Subst.	SiO_2	$CaCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	8,43	2,28	87,86	0,75	0,73	0,13
2	24,43		74,48	0,34	0,39	—

1 Obere weisse Schicht; 2 untere graue Schicht (Wicke, J. 1855. 1020; A. 95. 292; 96. 128).

Zusammensetzung des Diatomit aus Aberdeenshire.

	1	2	3	4	5	6	7	8
A.								
Wasser	12,61	10,52	9,92	10,42	10,32	5,41	10,24	7,45
Organ. Substanz	37,99	32,76	25,48	45,30	30,03	4,52	20,08	27,00
Mineral. Substanz	49,40	56,72	64,60	44,28	59,60	90,07	69,68	65,55
B.								
I. CaO	0,741	0,946	0,841	0,765	0,362	0,943	1,040	1,216
MgO	0,322	0,552	0,548	0,482	0.371	0,456	0,606	0,504
K_2O Na_2O	0,124	0.213	0,224	0,187	0,108	0,315	0,327	0,428
SiO_2	0,168	0.374	0,289	0,253	0.242	0,832	0,733	0,753
Cl	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,171	Spur	Spur
II. Fe_2O_3	1.903	1,343	2,885	6,565	2.273	1,459	4,120	5,504
Al_2O_3	0,236	0,429	0,407	0.201	0,154	1,104	1,854	2,101
CaO	2,737	0,692	2,484	2,897	0,782	2,378	0,998	2,939
MgO	0,670	0.741	0,646	0,632	0,326	0,854	0,205	0,635
K_2O Na_2O	0,268	0,187	0,215	0,194	0,103	0,358	0,143	0,271
SiO_2	0,541	0,621	0.437	0,441	0.281	1,121	0,921	1.125
III. Fe_2O_3	0.142	0,089	0,156	0,166	0.579	4,853	0,142	0,232
Al_2O_3	0,535	0,202	0,342	0.383	0,463	4.404	0,303	1,106
CaO	0,114	0,132	0,127	0,155	0,432	2,136	0,058	0,184
MgO etc.	0,022	0,071	0.095	0,102	0,138	0,632	0,014	0,042
IV. SiO_2	91,067	91.012	87.962	86.125	93.075	77,498	88,232	82,986

1, 2, 3 Black, Mass.; 1 vom Rand. 2 aus der Mitte des Lagers; 4 und 5 Ordie, Mass.; 6 Drum, Mass.; 7 und 8 Kinnord, Mass. A. Lufttrockene Marktwaare. B. Mineralische Bestandtheile. I. In H_2O lösl., II. in HCl lösl., III. durch HFl aufschliessbare Silikate, IV. SiO_2, meist Diatomeen, nur in Nr. 6 eine etwas grössere Menge Quarzkrystalle (Macadam, J. 1885. 2273; Ch. N. 52. 253).

Diatomeenpelit von Drakesville, Morris-County, New-Jersey, enthält:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Glühverlust	SG.
80,66	3,84	0,58	14,01	1,11

(J. W. McKelvey, J. 1885. 2274; Ch. N. 51. 35).

Kieselguhr aus der Umgebung von Algier enthält: 9% H_2O: 80% SiO_2, thonigen Rückstand aus 6,48% SiO_2 und 1,41 Al_2O_3; 0,55 Fe_2O_3, 0,56 CaO; 2,0 Mg.K_2O, Na_2O (Salveta, J. 1847/48. 1163; A. ch. 26. 348). Die Zusammensetzung eines Kieselguhrs, reich an Infusorien, von der Insel Barbados, und eines von Dagesfors, Schweden, war:

	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	$CaCO_3$	P_2O_5	H_2O [1])	H_2O [2])
Barbados	71,50	2,32	10,60	0,08	9,84	5,66
Schweden	78,00	6,15			15,85	

[1]) Gebunden, mit etwas org. Subst. [2]) Hygroskopisch.

(T. L. Phipson, J. **1876**. 1225; Ch. N. **34**. 108); die eines an Diatomeen reichen Polirschiefers aus der Matra-Gebirgskette der Karpathen:

SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	H_2O
70,20	10,20	3,25	16,10

(C. v. John **1886**. 2239). Die Infusorienerde von Ciste-Maire-Arad, einem der höchsten Berge der Grampians in Inverneshire, Schottland. ist frisch grauweiss, geglüht vollkommen weiss und bis auf einen Rest von 7,6% in Kalilauge lösl. Die geglühte Substanz enthält:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Glühverlust
95,66	3,08	Spur	0,28	1,25

(W. M. Paterson, J. **1877**. 1274; Ch. N. **35**. 151). Infusorienerde von Virginia, weiss mit einem Stich ins Gelbliche, SG. im natürlichen lockeren Zustand 0,922, gepulvert 2,321, hat die Zusammensetzung:

SiO_2 [1])	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust [2])	H_2O [3])
75,68	9,88	2,92	0,29	0,69	0,02	0,08	0,84	8,37

[1]) Hiervon lösten sich in 20% NaOH nach der ersten Stunde 29,60%, nach der zweiten Stunde 4,79%. [2]) N-haltige Substanz. [3]) Hiervon hygroskopisch 3,37%; bei 100° 1,17%, der Rest Glühverlust.

(J. M. Cabell, J. **1884**. 1914; Ch. N. **50**. 219).

Diatomeenpelite aus einem heissen See der Insel Mull haben die Zusammensetzung:

	H_2O	Org. Subst.	Fe_2O_3	CaO	SiO_2 lösl.	SiO_2 unlösl.	H_2O
1	2,421	5,074	11,809	1,188	0,489	78,085	0,984
2	3,114	6,155	38,057	1,301	1,078	49,291	1,004
3	3,021	6,368	26,836	0,531	0,829	61,998	0,487

1 Gelbgrau; 2 roth mit dunklen Flecken; 3 roth mit dunkelbraunen und dunkelrothen Flecken.

(Macadam, Ch. C. **1890**. I. 284; Mineral. Mag. and J. of Min. Soc. London **8**. 154). Analyse von Diatomit J. Macadam (Ch. C. **1891**. II. 875). Mikroskopische Untersuchung der Infusorienerden von der nordamerikanischen Küste des Stillen Oceans A. M. Edwards (Ch. C. **2**. 754; Sill. Am. [3] **42**. 369).

Chemisches Verhalten von SiO_2 im Allgemeinen. Verflüchtigt sich mit Wasserdampf im Porzellanofen oberhalb Roheisenschmelze zu einer schneeartigen Masse (Jeffreys, B. J. **22**. 90; A. **39**. 255); bildet mit PCl_3 bei Rothglut $SiCl_4$ (Daubrée, J. **1851**. 343; A. Min. [4] **19**. 684; C. r. **32**. 625; A. **80**. 222; J. pr. **53**. 123); reagirt mit PCl_5 (R. Weber, J. **1859**. 77; P. A. **107**. 375); bildet mit C gemengt im Cl-Strome bei Rothglut $SiCl_4$ (Oerstedt). SiO_2 bleibt im Dampfe von CCl_4 unverändert (L. Meyer und R. Wilkens,

J. **1887**. 379; B. **1887**. 681; E. Demarçay, J. **1887**. 380; C. r. **104**. 111; H. Quantin, J. **1887**. 380; C. r. **104**. 223). Beim Glühen mit NH_4Cl verflüchtigt sich zuerst etwas $SiCl_4$, dann aber wird SiO_2 nicht mehr angegriffen (H. Rose, P. A. **24**. 571). Al_2Cl_6 und $ZrCl_4$ wirken nicht auf SiO_2 ein (Troost und Hautefeuille).

SiO_2 ist unlösl. in HCl, HNO_3, H_2SO_4, löst sich in HFl als H_2SiFl_6. Rauchende HFl löst SiO_2 vom SG. 2,6 langsam und ruhig, vom SG. 2,2, auch geschmolzen und gepulvert, unter Aufbrausen und Erwärmen. 1 Thl. amorphes SiO_2 lässt sich mit 3 Thln. NH_4Fl ohne Rückstand verflüchtigen. Quarz bedarf drei- bis viermaliger Wiederholung des Verfahrens (H. Rose, P. A. **108**. 17). Syrupartige H_3PO_4, welche Silikate unter ihrer Verdampfungs-T. zerlegt, greift Quarz bei dieser T. wenig an und verwandelt ihn bei stärkerem Erhitzen zum Theil in kleisterartig aufquellendes Kieselsäurehydrat (Al. Müller, J. pr. **95**. 43; **98**. 14; J. **1865**. 706; **1866**. 764). SiO_2 verbindet sich mit H_3PO_4. Schmilzt man Quarz oder ein Silikat mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Na_3PO_4 und zersetzt die Schmelze in üblicher Weise, so bleibt in dem SiO_2-Rückstand nach dem Waschen noch H_3PO_4 zurück (W. Skey, J. **1867**. 145; Ch. N. **16**. 187; Z. **1868**. 90).

SiO_2 ist unlösl. in H_2O und verbindet sich damit nur schwierig. Die Hygroskopizität von amorphem SiO_2 nimmt ab mit dem Grade, bis zu dem es geglüht wird (A. Souchy, J. **1869**. 878; Fr. **8**. 425; Ch. Z. **1870**. 274; Bl. [2] **13**. 509). SiO_2 wird durch Metalle, K, Sr, Ca, Mg etc. zu amorphem Si reduzirt (vergl. Si, Bildung und Darstellung). Beim Schmelzen von SiO_2 mit Alkalihydraten oder -karbonaten bilden sich in H_2O lösl. Alkalisilikate (Wassergläser); die alkalischen Erden und Erzmetalloxyde geben ebenfalls Silikate, schmelzbar, aber in H_2O unlösl. Bei Anwendung von Oxydgemischen bilden sich gemischte Silikate (Schlacken, Gläser, Glasuren etc.). Einwirkung von SiO_2 auf Alkalikarbonate (Gleichgewichtszustand zwischen CO_2 und SiO_2) vergl. E. Mallard (J. **1872**. 230; **1873**. 243; A ch. [4] **28**. 86), auf K_2CO_3 bei hoher T. (Mills und Wilson, J. **1878**. 192; Soc. **33**. 360; Ch. N. **37**. 240). SiO_2, wie sie bei Analysen von Silikaten erhalten wird, ist nach längerem Glühen in einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 oder K_2CO_3 unlösl. Die geglühte Säure hat das SG. 2,3 und ist offenbar vom Zustande des Tridymits (C. Rammelsberg, J. **1872**. 228; B. **1872**. 1006). Tridymit löst sich in schmelzendem Natriumwolframat (Hautefeuille). Fein vertheiltes SiO_2, auch Quarz, besonders vorher gelinde geglüht, fällt aus Eisenacetatlsg., nicht aber aus Fe_2Cl_6 $Fe(OH)_3$, ausserdem $Cr(OH)_3$ und $Cu(OH)_2$ aus den Acetaten, sowie einige organische Substanzen (W. Skey, J. **1870**. 295; Ch. N. **22**. 236). Eine von Grimaldi behauptete Zersetzung von SiO_2 durch Einwirkung des Lichtes fand Denaro nicht bestätigt (A. Denaro, J. **1886**. 316; G. **16**. 247).

Opal gibt beim Erhitzen H_2O ab und verknistert vor dem Löthrohre, ist vollständig in Kalilauge lösl. (vergl. Modifikationen, ferner Quarz und SiO_2). — Hydrophan wird von Säuren kaum angegriffen, von Kalilauge zum grössten Theil gelöst (hydrophanähnliches Mineral aus den Meerschaumgruben von Theben siehe Zusammensetzung Tschermak, J. **1861**. 978; A. W. **43**. 381). Der Opal, sowie seine Varietäten erleiden in der Natur mannigfaltige Umwandlungen in andere

Mineralien unter Beibehaltung ihrer Form (Pseudomorphose). Literatur siehe kryst. SiO_2.

Erkennung. Weisser oder farbloser Körper, vor dem Löthrohr unschmelzbar, schmelzbar im Knallgasgebläse. Unlösl. in H_2O und Säuren (ausgenommen HFl, von welcher er, amorph, leicht, kryst. schwer gelöst wird). Beim Schmelzen von SiO_2 in der Na_2CO_3-Perle ensteht unter Aufschäumen eine klare Perle, in der Phosphorsalzperle schwimmt es als mehr oder weniger durchscheinende Masse umher, ohne sich zu lösen (Kieselskelett).

Verwendung. Amorphes SiO_2 ist als Edelopal ein sehr geschätzter Schmuckstein, gut ausgebildete Stücke von gemeinem Opal werden öfters als Halbedelsteine verschliffen. Infusorienerde, Kieselguhr findet Verwendung zur Fabrikation von Dynamit, Ultramarin, Wasserglas, Emaillen und Glasuren, als Polir-, Schleif- und Putzmittel, als Füllstoff für Siegellack, Papier und Seifen, zu leichten Ziegeln, zu Steinkitt, als Wärmeschutzmittel, sowie in neuerer Zeit als Filtrationsmittel. Die Darstellung von Wasserglas auf nassem Wege durch Kochen von Infusorienerde mit Kali- oder Natronlauge, sowie deren Anwendung zum Bleichen von Baumwollengeweben beschrieb R. Meyer (J. **1878**. 1133; D. **227**. 280), die Wasserfiltration durch gebrannte Infusorienerde H. Nordtmeyer (Ch. C. **1891**. 932; Ztschr. f. Hyg. **10**. 145), die Filtration von durch Bakterien getrübter und eiweisshaltiger Flüss. durch Kieselguhr H. Ritter (Ch. C. 1891. **1**. 932; Z. f. Hyg. **10**. 155). Ueber die technische Verwendung zur Herstellung von künstlichen Steinen, zur Bereitung von hydraulischem Mörtel, zur Aufsaugung von Nitroglycerin vergl. J. **1871**. 1017; Ch. N. 23. 279.

Modifikationen des Siliciumdioxydes.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Schaffgotsch über die SG. der SiO_2-Mineralien unterscheidet H. Rose zwei Zustände von SiO_2. 1. Vom SG. 2,6 und 2. vom SG. 2,2 bis 2,3. Ersteres findet sich nur kryst. oder mehr oder weniger krystallin. und dicht, letzteres amorph. Ausserdem glaubte er in der Unlöslichkeit des Quarzes in KOH und K_2CO_3 und der Löslichkeit des amorphen SiO_2 in diesen Reagentien ein unterscheidendes Merkmal für diese beiden Modifikationen aufstellen zu können. SiO_2 gibt nach dem Schmelzen und Erstarren nur die amorphe Modifikation vom SG. 2,2, welche auch durch starkes Erhitzen von kryst. SiO_2 entsteht (H. Rose, J. **1859**. 148; P. A. **108**. 1). Die Unterscheidung von SiO_2 als in Kalilauge lösl. und unlösl., welche schon Fuchs unternommen hatte, wurde dann durch Untersuchungen von Rammelsberg insofern in Frage gestellt, als er fand, dass Quarz und Opal bei gleichzeitiger Anwesenheit in ein und demselben Mineral durch KOH nicht sicher unterschieden werden können. Er betrachtet die Löslichkeit in KOH nicht als für amorphes SiO_2 charakteristisch, sondern führt die leichtere Angreifbarkeit desselben, ebenso wie diejenige durch HFl, auf den weniger dichten Aggregatzustand zurück (Rammelsberg, J. **1860**. 141; A. B. **1860**. 758; J. pr. **82**. 504; P. A. **112**. 177).

Chalcedon geht nach Jentzsch bei Verwitterung in amorphes SiO_2 vom SG. 2,6 über, welches er daher als eine neue Modifikation von SiO_2 betrachtet. Dies amorphe SiO_2 löst sich vollständig in kochender konz. KOH und erweist sich im polarisirten Licht einfachbrechend. Er vermuthet, dass mancher weisse Chalcedon, sowie die weisslichtrüben Feuersteine zum grossen Theil aus diesem amorphen SiO_2 bestehen, woraus sich ihre leichte Löslichkeit in KOH trotz ihres hohen SG. erklärt (Jentzsch, J. **1865**. 875; P. A. **126**. 497). Frémy bezeichnet die in KOH unlösl. Modifikation als Kieselsäure, das lösl. als Metakieselsäure und nimmt diese Modifikationen auch in den Salzen an. Das aus den Kieselsäuresalzen durch Säure abgeschiedene SiO_2 soll im geglühten Zustand in alkalischen Flüss. unlösl. sein, das aus den Metasilikaten isolirte dagegen auch nach dem Glühen seine Löslichkeit bewahren (Frémy, J. **1867**. 202; C. r. **64**. 243). 1868 entdeckte G. vom Rath den Tridymit, welchen er für eine weitere Modifikation von SiO_2 hielt, die wegen ihres dem Opal gleichkommenden niedrigen SG. bei gleichzeitig vorhandener Krystallisation auffallend ist (G. vom Rath, J. **1868**. 1001; A. B. **1868**. 201; P. A. **133**. 507; **135**. 437). Schon früher hatte Rose gezeigt, dass gepulverter Bergkrystall, ohne sein absolutes Gewicht zu vermindern, beim Glühen sein SG. bedeutend verringert, während umgekehrt das des Opals sich hierbei vergrössert; er konnte diese Erscheinung jetzt durch Umwandlung beider Modifikationen beim Glühen in Tridymit erklären (H. Rose, J. **1859**. 848; J. **1867**. 10; J. **1869**. 247; B. **1869**. 388; A. B. **1869**. 449; J. pr. **108**. 208). Die Entstehungsbedingungen für die verschiedenen Modifikationen von SiO_2 sind vor allem die Tn., bei denen die Abscheidung erfolgt. Bei Ueberhitzung von Natronsilikatlsg. in zugeschmolzenen Glasröhren wird SiO_2 aus Glas aufgelöst unter Bildung eines SiO_2-reicheren Silikates. Dieses zersetzt sich beim Abkühlen und scheidet SiO_2 in Knöllchen ab. Bei ca. 180° und darüber scheidet sich freies SiO_2 aus wässerigen alkalischen Lsgn. als Quarz aus, unter 180° zuerst als Tridymit, dann als kryst. und endlich als amorphes Kieselsäurehydrat, in hinter einander folgenden T.-Grenzen. Bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter T. unter gewöhnlichem Drucke bildet sich unter keinen Umständen Quarz (O. Maschke, J. **1872**. 227; P. A. **145**. 549; **146**. 90). Ueber eine Art Uebergang von Quarz in Opal in Mineralien berichtet Levy (J. **1876**. 1226; C. r. **83**. 1301). Der Tridymit entsteht bei 1000 bis 900° bei der Ausscheidung aus geschmolzenen Silikaten, während bei einer T. von 750° Quarz auskryst. Lässt man die T. zwischen 800 und 950° oscilliren, so resultiren Gemenge von Quarz und Tridymit, um so reicher an Quarz, je häufiger man die T. wechselt (Hautefeuille (J. **1878**. 1212; C. r. **86**. 1133). Michel-Lévy und Munier Chalmas gelangten endlich neuerdings nach dem optischen Verhalten zur Unterscheidung folgender kryst. SiO_2-Modifikationen (ausser Tridymit): 1. Chalcedon, 2. Quarzin, 3. Quarz, 4. Lutecit (Michel-Lévy und Munier Chalmas, Ch. C. 1890. **2**. 593; C. r. **110**. 649; Denkschrift über die verschiedenen Formen der Aggregirung beim Quarz Ch. C. 1893. **1**. 225). Eine noch weitere Modifikation von kryst. SiO_2 stellte sich in der milchfarbenen Haut der im Bitumen von Lassat bei Ponte de Château, Dep. Puys-de-Dome, sich findenden Quarzkryst. dar (Mallard, Ch. C. 1890. **2**. 713; Bull. Soc. franç. Min. **13**. 63).

Kieselsäurehydrat.

Kieselsäure.

Von den beiden theoretisch möglichen Hydraten des Anhydrids SiO_2, dem $SiO(OH)_2$ und $Si(OH)_4$ ist keines mit Sicherheit bekannt, doch entsprechen diesen beiden Typen eine Reihe von Silikaten (Metasilikate, Orthosilikate), sowie die organischen Ester. Das Hydrat $Si(OH)_4$ ist vielleicht in den Lsgn. von Kieselsäure enthalten. Die aus diesen sich abscheidenden Kieselsäurehydrate halten meist weniger H_2O, als der Formel $SiO(OH)_2$ zukommt, und in so wechselndem Verhältniss, dass es zweifelhaft ist, ob hier überhaupt molekulare Verhältnisse vorliegen. Kieselsäurehydrate befinden sich im Zustande der Kolloide und können in zweierlei Modifikationen auftreten: 1. pektös oder geronnen, 2. löslich.

Geronnene (pektöse) Hydrate der Kieselsäure.

Kieselsäurehydrogel.

Vorkommen. Unter den in der Natur vorkommenden H_2O-haltigen amorphen SiO_2-Mineralien erreicht keines den der Formel H_2SiO_3 entsprechenden H_2O-Gehalt. Dagegen bieten dieselben einen stetigen Uebergang bis SiO_2 dar (vergl. daher Opal, Kieselguhr, Sinter etc. unter amorphem SiO_2).

Bildung. Kryst. SiO_2 verbindet sich nicht mit H_2O. Amorphes entwässertes SiO_2 ist etwas hygroskopisch (s. dieses, Zusammensetzung). Bei Einwirkung von feuchter Luft auf $SiCl_4$-Dampf scheidet sich Kieselsäurehydrat aus, welches lufttrocken dem Hydrophan ähnlich ist und die Zusammensetzung $9SiO_2 . 2H_2O$ hat (Langlois, J. **1858.** 140; A. ch. [3] **52.** 331). $SiFl_4$ zersetzt sich mit H_2O in H_2SiFl_6 und Kieselgallerte; sie bildet sich auch aus Kieselsäureäthern durch Zersetzung mit H_2O (vergl. Synthese von Halbopal etc.) (Ebelmen, A. **57.** 346; A. ch. [3] **16.** 129); entsteht beim Zersetzen lösl. Silikate durch Säuren, auch Borsäure. Eine Lsg. von konz. Borsäure in überschüssiger konz. Kalilauge fällt aus Lsg. von Kaliumsilikaten borsäurefreies Kieselsäurehydrat (A. Vogel, J. **1870.** 295; Z. **1870.** 125).

Abscheidung von Kieselgallerte, Kieselsäurehydrat durch CO_2 Struckmann (J. **1855.** 363). Alkali und CO_2 scheiden Kieselsäurehydrat aus Alkalisilikat gallertartig ab, ebenso SO_2 u. A. (Doveri, J. **1847/48.** 400; A. ch. [3] **21.** 40; J. pr. **42.** 194). Bildet sich beim Zersetzen von Kupfersilikat (Versetzen von Alkalisilikat mit $CuCl_2$ und HCl), durch Fällen mit H_2S als Kieselsäurehydratlsg. (Doveri, J. **1847/48.** 400; A. ch. [3] **21.** 40; J. pr. **42.** 194); entsteht bei der Elektrolyse von in CO_2-freier Kalilauge gelöster Kieselsäure (Becquerel, J. **1861.** 204; C. r. **53.** 1196). Bei der Dialyse von Kaliumsilikat scheiden sich auf der + Oberfläche der Membran hydrophanähnliche Blätter von Kieselsäurehydrat ab, über welche sich allmählich gallertartige Kieselsäure lagert (Becquerel, J. **1868.** 87; C. r. **67.** 1081). Aus Kieselsäure-

hydratlsg. scheidet sich gallertartige Kieselsäure durch Koagulation, beim Einkochen und durch katalytische Wirkung von Alkalien und schwachen Säuren ab. Bildet sich aus SiS_2 mit H_2O (Frémy, **1853**. 350; A. ch. [3] **38**. 317, 335).

Darstellung. Die beim Eingiessen von verd. Wasserglaslsg. in HCl nach einiger Zeit entstehende durchsichtige Kieselsäuregallerte lässt sich, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren, durch wiederholtes Behandeln mit H_2O auswaschen. Man erhält so ganz reine Kieselsäure in Gestalt einer durchscheinenden, gelatinösen Masse. Dieselbe trocknet zu einer durchsichtigen, in grössere oder kleinere Stückchen zerspringenden, ganz dem Hyalith ähnlichen Masse, welche annähernd die Zusammensetzung H_2SiO_3 besitzt und im SG. mit dem Opal übereinstimmt. Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure besitzt in hohem Grade die Eigenschaften einer Membran (F. Ullik, J. **1878**. 227; B. **1878**. 2124). Man erhielt durch tropfenweises Zufügen von 50 ccm käuflichem flüss. Natronwasserglas zu 5 ccm konz. HCl und 48stündige Dialyse, Ausbreitung der Lsg. in dünner Schicht über Hg, nach dem freiwilligen Verdunsten eine glashelle, vollkommen durchsichtige Membran, welche bezüglich Quellung in H_2O und Kalilauge, Osmose etc. einer pflanzlichen Membran ähnlich war (A. Famintzin, J. **1884**. 1425; Petersb. Ac. Ber. **29**. 414). Durch behutsame Uebersättigung von verd. Wasserglas (höchstens 3% SiO_2) mit HCl vom SG. 1,10 bis 1,13 bis zum schwachen Opalisiren und nachheriges schwaches Erwärmen erhält man eine äussert lockere Kieselsäuregallerte, die nach raschem Auswaschen mit kaltem H_2O und nachherigem Kochen mit H_2O in Lsg. gebracht werden kann (vergl. Kieselsäurelsg.) (H. Kühn, J. **1853**. 351; J. pr. **59**. 1). Zur Darstellung ganz reiner Gallerten schlägt man den Umweg über die gelöste kolloide Kieselsäure ein, indem man sich eine Lsg. derselben durch Dialyse darstellt und sie nachher koagulirt (vergl. hierzu und besonders zur Darstellung gut gelatinirender Lsgn. für bakteriologische Zwecke bei Kieselsäurelsgn. S. 508).

Physikalische Eigenschaften. Gelatinöse, durchscheinende, opalisirende, auch festere, brüchige Massen (vergl. auch amorphes SiO_2). Die Kieselsäuregallerte hat die physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Substanzen, welche sich bezüglich der Diffusion und Lsg. und der Leitfähigkeit gelöster Substanzen wie H_2O verhalten. Die Diffusion von $K_2Cr_2O_7$ in eine 4%ige Kieselsäuregallerte geht mit der gleichen Schnelligkeit wie in reines H_2O vor sich (H. de Vries, J. **1884**. 144; R. **3**. 375).

Neutralisationswärme mit verd. NaOH. $\frac{1}{2}$ Aeq. H_2SiO_3 + A aq. NaOH für $A = \frac{1}{2} = 32$ cal., $A = 1 = 43$ cal., $A = 2 = 52$ cal., $A = 4 = 54$ cal. (Thomsen, J. **1870**. 115; P. A. **139**. 193, 224; **140**. 530; B. **1870**. 187, 593). Kieselsäure unterscheidet sich von den übrigen Säuren dadurch, dass ihr ein bestimmter Neutralisationspunkt ganz fehlt, was Thomsen auf gleichzeitige Wirkung von H_2O und SiO_2 auf das Natronhydrat zurückführt (J. Thomsen, J. **1870**. 115 f.; P. A. **140**. 530).

Löslichkeit in H_2O. Gallertartige (koagulirte) Kieselsäure ist bis zu einem gewissen Grade in H_2O wieder lösl. Die Löslichkeit scheint

im Verhältniss zu den verschiedenen Hydratzuständen zu stehen (Graham, J. pr. **94.** 397). Bei Zusatz von Säure zu Alkalisilikat bleibt mehr Kieselsäure gelöst, wenn die Säure auf einmal, als wenn sie allmählich zugesetzt wird, mehr bei Anwendung von verd. als von konz. Lsg. (Doveri, J. **1847/48.** 400; A. ch. [3] **21.** 40; J. pr. **42.** 194). 100 Thle. H_2O, mit Kieselsäurehydrat (dargestellt durch Zersetzung von $SiFl_4$ mit H_2O) kalt digerirt und filtr., lösten 0,013 Thle. SiO_2, 100 Thle. HCl vom SG. 1,115 kalt 0,009, kochend 0,018 SiO_2 (J. Fuchs, J. **1852.** 369; A. **82.** 119). Das durch Einwirkung von CO_2 auf Alkalisilikate erhaltene Kieselsäurehydrat löst sich in 100 Thln. H_2O zu 0,021 Thln., in 100 Thln. mit CO_2 ges. H_2O zu 0,0136 Thln., in 100 Thln. verd. HCl (SG. 1,088) zu 0,0172 Thln., in 100 Thln. einer 5%igen Lsg. von anderthalbfach kohlensaurem Ammoniak zu 0,02 Thln., in 100 Thln. 0,1%iger Lsg. zu 0,062 Thln., in 100 Thln. wässerigem NH_3 (19,2% NH_3) zu 0,071 Thln., in 100 Thln. verd. NH_3 (1,6% NH_3) zu 0,0986 Thln. (Struckmann, J. **1855.** 362; A. **94.** 337). Die durch HCl aus Alkalisilikat gefällte Kieselsäure ist noch nach dem Glühen etwas lösl. in H_2O (etwa dem 25000fachen Gewicht) (H. Ludwig, J. **1855.** 365; A. P. [2] **52.** 331). Die aus Wasserglas durch CO_2 ausgefällte Gallerte löst sich bei gewöhnlicher T. zu 0,09 Thln. in 100 Thln. H_2O, in 100 Thln. CO_2-haltigem H_2O zu 0,078 Thln. (Maschke, J. **1855.** 365; Z. geol. Ges. **7.** 438). Die durch Dialyse dargestellte Kieselsäure ist bis zu 14% in H_2O lösl., die Lsg. bleibt längere Zeit flüss., und zwar die durch HCl dialysirte länger als die durch H_2SO_4 dialysirte (Church, J. **1862.** 137; Soc. **15.** 107; J. pr. **89.** 187). Der gallertartige Niederschlag aus Alkalisilikat durch CO_2 und schwache Säuren (SO_2) wird von H_2O nur scheinbar aufgelöst. Er wird nur durchsichtig und kann durch Filtriren von H_2O getrennt werden. Ebenso verhält sich die Kieselsäuregallerte aus $SiFl_4$ und H_2O bei Behandeln mit HCl (Doveri, J. **1847/48.** 400; A. ch. [3] **21.** 40; J. pr. **42.** 194). Eine Gallerte, die 1% SiO_2 enthält, gibt mit kaltem H_2O eine Lsg. von 1:5000 Säuregehalt, eine solche, die 5% enthält, gibt eine Lsg. von etwa 1 : 10000 Säuregehalt (Graham, J. **1864.** 175; C. r. **59.** 174; Soc. [2] **2.** 318; Phil. Mag. [4] **28.** 314; Proc. R. Soc. **13.** 335; Ch. N. **10.** 97; P. A. **123.** 529; J. pr. **94.** 347; A. ch. [4] **3.** 121; Bl. [2] **2.** 178). Die Löslichkeit der Kieselsäure in H_2O hängt davon ab, ob bei der Abscheidung genügend H_2O vorhanden ist, um alle Kieselsäure zu lösen. Gallertartig abgeschiedene Kieselsäure ist viel weniger lösl.; NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ vergrössern nicht die Löslichkeit, sondern vermindern sie (Liebig, J. **1855.** 364; A. **94.** 373). Nicht nur gallertartige Kieselsäure, sondern auch kryst. SiO_2 (Quarzpulver) soll von Ammoniakwasser gelöst werden (Wittstein, J. **1866.** 193). 100 Thle. 10%iges NH_3 lösen kryst. SiO_2 0,017, amorphes geglühtes SiO_2 0,38, amorphes als Hydrat (aus HCl-Lsg. durch Verdunsten, Auswaschen und Trocknen erhalten (der Formel $3SiO_2.4H_2O$ entsprechend) 0,21 Thle., amorphes SiO_2 in Form von Gallerte 0,71 Thle. Die Lsgn. verloren an der Luft die alkalische Reaktion, ohne sich zu trüben, und enthielten dann auf 4 Aeq. SiO_2 1 Aeq. NH_3. Auch durch Kochen und Eindampfen wird bei Verlust von 19/20 des NH_3 nichts abgeschieden und in Lsg. verbleiben 80 Aeq. SiO_2 auf 1 Aeq. NH_3. Nach vollständigem Verdampfen enthält der hornartige Rückstand 1 Aeq. SiO_2 auf 1 Aeq. NH_3 (Pribram, J. **1866.** 193; Fr. **6.** 119). Kieselsäuregallerte löst

sich anfangs sehr leicht in wässerigem NH_3, die Lsg. trübt sich bei weiterem Eintragen und bildet schliesslich ein Mittelding zwischen Lsg. und Suspension. Nach dem Filtriren fand sich 1 g SiO_2 gelöst in 156 Thln. wässerigem NH_3 (Souchay, J. **1872**. 229; Fr. **72**. 182).

Durch Alkali wird gelatinöse Kieselsäure wieder verflüssigt unter Wiederherstellung des kolloidalen Zustandes. 1 Thl. NaOH in 10000 Thln. H_2O verflüssigt in einer Stunde, bei 100° 200 Thle. SiO_2 (trocken berechnet) (Graham, J. pr. **94**. 347).

Verdeil und Riesler (J. **1852**. 786; C. r. **35**. 95) wollen mittelst Traubenzucker, Rohrzucker, Dextrin erhebliche Mengen SiO_2 in Lsg. gebracht haben und erklären die Lsgn. von SiO_2 in Bodensäften durch die Anwesenheit organischer Verbindungen. Versuche mit kryst. und amorphem SiO_2 zeigten indess keine Löslichkeit durch Zuckerwasser (Petzhold, J. **1853**. 351; J. pr. **60**. 368).

Absorptionsvermögen von Kieselsäure für in H_2O gelöste Salze. Gegen wässerige HCl, H_2SO_4, HNO_3, sowie deren K-Salze zeigt Kieselsäure ein Absorptionsvermögen, das einer Verdünnung der Flüss. von 4 bis 5% H_2O und der Menge Hydratwasser entspricht, welches SiO_2 schwach gebunden hält (van Bemmelen, J. **1881**. 148; J. pr. [2] **23**. 324).

Zusammensetzung. Kieselsäuregallerte zeigt bezüglich ihres Gehaltes an H_2O eine wechselnde Zusammensetzung und kann nicht als eine durch bestimmte molekulare Verhältnisse charakterisirte Verbindung von SiO_2 und H_2O bezeichnet werden. Die Existenz eines bestimmten Hydrates, welches den H_2O-haltigen Säuren entspräche, wird daher schon von Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. **1**. 670) bestritten. Die Menge von H_2O, welches in den Opalen und bei den künstlichen Kieselsäurehydraten enthalten, ist nicht nach bestimmten einfachen Verhältnissen mit der Säure verbunden (H. Rose, P. A. **108**. 22). Kieselsäure vom SG. 2,2, bis auf 150° erh., hält noch immer mehr oder weniger H_2O zurück (1 bis 5%), welches erst beim Glühen ausgetrieben wird. Andererseits zieht die geglühte Substanz wiederum H_2O aus der Luft an. SiO_2 vom SG. 2,6 nimmt weder im kryst. noch im dichten Zustande H_2O auf (H. Rose, P. A. **108**. 22), nichtsdestoweniger liegt eine Reihe von Analysen vor, deren Resultate sich mehr oder weniger einfachen molekularen Verhältnissen nähern, so dass die betreffenden Substanzen wenigstens als singuläre Gleichgewichtsverhältnisse Beachtung verdienen.

Das bei Gegenwart von H_2O ausgeschiedene und bei gewöhnlicher T. getrocknete Kieselsäurehydrat (aus Alkalisilikat durch Säure oder aus $SiFl_4$ durch H_2O) enthält stets dieselbe Quantität H_2O, entsprechend der Formel: $3SiO_2.2H_2O$, bei 100° getrocknet $3SiO_2.H_2O$. Das beim Zersetzen von $CuCl_2$ mit Alkalisilikat erhaltene gelöste Kieselsäurehydrat gibt nach dem Fällen mit Alkali einen Niederschlag von Kieselsäurehydrat; dasselbe im luftleeren Raum über CaO abgedampft, gibt Krystallnadeln von der Formel: $3SiO_2.2H_2O$ (Doveri, J. **1847/48**. 400; A. ch. [3] **21**. 40; J. pr. **42**. 194). Das beim Verdunsten der durch Zersetzung von SiS_2 mit H_2O dargestellten Lsg. im luftleeren Raum zurückbleibende Hydrat hat die Zusammensetzung: $3SiO_2.H_2O$, unter nicht genauer erkannten Umständen $6SiO_2.H_2O$. Dieselbe Zusammensetzung hat das aus der Lsg. von Alkalisilikat durch CO_2 gefällte oder

aus $SiFl_4$ durch H_2O gefällte Kieselsäurehydrat nach dem Trocknen im leeren Raum (Frémy, J. **1853**. 350; A. ch. [3] **38**. 317, 335). Die mittelst Essigsäure aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure hat beim Trocknen an der Luft einen schwankenden H_2O-Gehalt, verliert durch Einwirkung von Wärme die glasige Struktur und nimmt sie an feuchter Luft durch Aufnahme von H_2O wieder an (Plessy, J. **1855**. 367; C. r. **41**. 599). Während 30 Tagen über H_2SO_4 getrocknetes Kieselsäurehydrat (dargestellt aus $SiFl_4 + H_2O$) enthielt 9,1 bis 9,6% H_2O, entsprechend der Formel: $3SiO_2.H_2O$. In dem während 18 Tagen bei 100° getrockneten Hydrat ist 6,93 bis 6,96% H_2O enthalten, entsprechend der Formel: $4SiO_2 + H_2O$ (J. Fuchs, J. **1852**. 369; A. **82**. 119). Die durch CO_2 aus Wasserglas gefällte Gallerte verflüssigt sich bei 100° im zugeschmolzenen Rohr und enthält in 100 Thln. 2,49 SiO_2 (Maschke, J. **1855**. 365; Z. geol. **7**. 438). Elektrolytisch erhaltene Kieselsäure (hydrophanartig) verliert beim Trocknen 13,02% H_2O (Becquerel, J. **1861**. 203; C. r. **53**. 1196). Das durch Einwirkung von feuchter Luft auf $SiCl_4$ erhaltene Kieselsäurehydrat hat lufttrocken die Zusammensetzung $9SiO_2.2H_2O$ (Langlois, J. **1858**. 140; A. ch. [3] **52**. 331). Durch $SiFl_4$ mit H_2O erh. Kieselsäurehydrat enthält nach dem Auswaschen etc. und 6wöchentlichem Trocknen an der Luft bei 20 bis 25° 13,1 bis 13,5% H_2O, entsprechend der Formel $2SiO_2.H_2O$. Der H_2O-Gehalt verringert sich über H_2SO_4, wird aber an der Luft wieder aufgenommen. Nach dem Trocknen bei 60°, sowie nach längerem Trocknen über H_2SO_4 bleibt das Hydrat $3SiO_2.H_2O$ (gefunden 8,68 und 9,24, berechnet 9,04% H_2O), bei 80 bis 100° das leicht veränderliche Hydrat $4SiO_2.H_2O$ (gefunden 6,17 bis 7,40, berechnet 6,93% H_2O), bei 250 bis 270°: $8SiO_2.H_2O$ (gefunden 3,29 bis 3,59% H_2O). Frischbereitete Kieselsäure hält bei den angeführten Tn. weniger H_2O zurück (bei 70° nur 6%, bei 90° 4,6%, bei 100° 4,3%, bei 130° 3,5%, bei 160° 3%; sie scheint mithin allmählich einer molekularen Umwandlung zu unterliegen (V. Merz, J. **1866**. 193; J. pr. **99**. 177). Durch H_2O aus Kieselsäureäthern abgeschiedene Kieselsäure enthält im Mittel 21,8% H_2O, 78,2% SiO_2 (Ebelmen, A. **57**. 346; A. ch. [3] **16**. 129).

Die Hygroskopicität des amorphen SiO_2 nimmt mit steigendem Glühen ab. 3,8453 g schwach geglüht und im offenen Tiegel der Luft ausgesetzt, nahm in 5 Min. um 0,005 g, in 15 Min. um 0,00855 g, in 25 Min. um 0,01 g, in 1 Stunde um 0,0195 g, in 1½ Stunden um 0,0295 g, in 24 Stunden um 0,088 g, in 48 Stunden um 0,1608 g, in 72 Stunden um 0,2025 g zu; erst nach 14 Tagen zeigte sich das Gewicht konstant. Die Zunahme betrug im Ganzen 0,553 g, d. i. auf 100 Thle. SiO_2 14,38 Thle. 1,2780 g desselben SiO_2, stark geglüht (Bunsenflamme), nahmen zu in 24 Stunden um 0,0128 g, in 48 Stunden um 0,0215 g, in 4 Tagen konstant um 1,035 g. 100 Thle. SiO_2 hatten 2,00 Thle. H_2O aufgenommen. 5,532 g derselben Säure, auf dem Gebläse geglüht, nahmen zu nach ¾ Stunden um 5,533 g, nach 24 Stunden um 5,346 g, nach mehreren Tagen um 5,537 g. Entsprechende 100 Thle. SiO_2 nahmen 0,09 Thle. H_2O auf. Schwachgeglühtes Quarzpulver zeigte nach wochenlanger Einwirkung der Luft keine Gewichtsveränderung (A. Souchay, J. **1869**. 878; Fr. **8**. 425).

Der H_2O-Gehalt der aus Alkalisilikaten (Wollastonit) abgeschiedenen Kieselsäure beträgt nach dem Trocknen über H_2SO_4 4,5 bis 7%, nach dem

Trocknen bei 100 bis 140° 4 bis 5,7%. Man hat es also mit Hydraten $nSiO_2.aq.$ zu thun, bei welchen n zwischen 4 und 8 liegt. Lufttrockene Kieselsäure hat gar keinen bestimmten H_2O-Gehalt, in staubig trockenem Pulver findet man von 36 bis 13% H_2O; jene würden $SiO_2.2H_2O$, diese $2SiO_2.H_2O$ entsprechen. Zwischen diesen treten Hydrate $SiO_2.H_2O$ und $3SiO_2.H_2O$ am häufigsten auf (Rammelsberg, J. **1872**. 228; B. **1872**. 1006). Die über H_2SO_4 getrocknete Kieselsäure enthielt im Mittel von zwei Versuchen 9,11% H_2O, im Vakuum getrocknet 9,9% H_2O. Nach weiterem Trocknen auf 100° enthielt die erste Säure 4,97, die andere 5,57 und 5,47% H_2O (Lippert, Fresenius, Quant. Anal. 1. Aufl. 945). Ein aus gelöster (durch Dialyse gewonnener) Kieselsäure durch Eindampfen im Vakuum dargestelltes Hydrat ergab 21,9% H_2O (Graham, A. **121**. 1). Eine über H_2SO_4 117 bis 172 Tage lang getrocknete Kieselsäure enthielt 6,13%, eine bei 100° im Luftstrom getrocknete Säure 4,47% H_2O. Denselben H_2O-Gehalt zeigte bei 130 bis 140° auf gewöhnliche Weise getrocknete Säure, bei 180 bis 200° getrocknete enthielt 4,18% H_2O (Gottlieb, J. **1872**. 228; J. pr. [2] **6**. 185). Eine künstlich dargestellte Verbindung $SiO_2.4H_2O$ verwandelte sich im Luftstrom bei 100° rasch zu $SiO_2.H_2O$, weniger schnell zu $6SiO_2.H_2O$ um, während der Rest des H_2O nur sehr langsam entwich (J. B. Hannay, J. **1877**. 1274; Z. Kryst. **1**. 518). Die durch Eingiessen von verd. Wasserglaslsg. in verd. HCl erhaltene Kieselsäure zeigt nach dem Waschen etc. und Trocknen (hyalitartige Substanz) die Zusammensetzung H_2SiO_3. SG. vergl. Opal (Ullik, J. **1878**. 227; B. **11**. 2124). Nach neueren Versuchen ergab sich der H_2O-Gehalt der Kieselsäure abhängig 1. von dem Molekularzustand der Probe (je nach der Vorbehandlung verschieden), 2. von dem Feuchtigkeitsgehalt und der T. des umgebenden Mittels (also von ihrer eigenen Dampfspannung). Verschiedenartig behandelte Kieselsäure enthielt auf 1 SiO_2:

	Im feuchten Raum von 15°	Im trockenen Raum	bei 100°	Bei Zimmerfeuchtigkeit u. Zimmer-T.
Frisch bereitet	4,2	0,25	0,2	1,5
Ueber H_2SO_4 getrocknet .	4,2	—	—	—
Nach dem Glühen . . .	3,1	Spur (0,07)	0	0,5 bis 0,7

Eigentliche Hydratisirung und Hygroskopicität gehen in einander über (van Bemmelen, J. **1880**. 229; B. **1880**. 1466; J. **1881**. 148; Arch. neerl. **15**. 326, 1407; Ch. C. **1880**. 1255).

Chemisches Verhalten. Kieselsäure ist auf nassem Wege eine der schwächsten organischen Säuren, sie verbindet sich daher in allen Verhältnissen mit einer so schwachen Base wie das H_2O, das bisweilen als eine ebenso starke Säure wie die Kieselsäure auftreten kann (H. Rose, P. A. **108**. 22). Alle Kieselsäurehydrate werden durch Einwirkung starken Essenfeuers zu kryst., selbst in konz. Kalilauge unlösl. SiO_2 (Frémy, J. **1853**. 350; A. ch. [3] **38**. 317, 335). (Ueber das Verhalten von Kieselsäure als SiO_2 siehe amorphes SiO_2; über Kieselsäure in Lsg. siehe kolloidale Kieselsäure.)

Verwendung. Kieselsäuregallerte wird gegenwärtig bei bakteriologischen Untersuchungen mit Vortheil als Nährboden angewendet. Spaltpilze scheinen SiO_2 lösl. machen zu können (F. Hoppe-Seyler, J. **1887**. 2354; H. **11**. 561). Sie ist ferner zur Reinigung der Rübensäfte vorgeschlagen; man mischt 100 l des erh. Saftes mit 0,5 bis 2 l Kieselsäurehydrat, fügt dem Ganzen 0,4% CaO zu und kocht auf (G. Vibran, J. **1880**. 1351; D. **237**. 171; Ch. Z. **1880**. 426; Ch. Ind. **1880**. 279).

Lösliche Kieselsäure.

Kieselsäurehydrosol.

Bildung. Bei der Abscheidung der Kieselsäure mittelst stärkerer Mineralsäuren aus Lsgn. von Alkalisilikat in nicht zu grosser Konzentration verbleibt stets ein Theil SiO_2 in Lsg., ebenso löst sich Kieselsäure als lockere Gallerte, welche anhaltend mit H_2O gewaschen wurde, in diesem beim Kochen auf. Die durch Ausscheidung aus Alkalisilikaten erhaltene Lsg. kann durch Dialyse von den beigemengten Säuren befreit werden, und die reine verd. Lsg. lässt sich kochen und aufbewahren, ohne zu gelatiniren.

Darstellung. Eine Lsg. von Kieselsäure wird erhalten durch Zusatz von Natriumsilikat zu verd. HCl. In einem Dialysator mit Pergamentpapierscheidewand verliert eine solche Lsg. in 24 Stunden 5% von ihrem SiO_2-Gehalt und 86% von ihrem HCl-Gehalt. Nach 4 Tagen ist der ganze Gehalt an Cl-Verbindungen ohne weiteren Verlust an SiO_2 verschwunden. — Eine Mischung aus 112 g Natriumsilikat, 67,2 g konz. HCl und 1000 ccm H_2O wird in einen Dialysator gebracht. Nach 4 Tagen gibt die Lsg. mit $AgNO_3$ keine Fällung mehr, sie enthält dann 4,9% SiO_2 und lässt sich in einem Kolben (nicht im offenen Gefässe!) kochen und bis zu einem Gehalt von 14% SiO_2 konz. (Graham **121**. 37; J. **1861**. 63; Phil. Trans. **1861**. 183; P. A. **114**. 187). — Lösliche Kieselsäure wird am leichtesten durch Dialyse erhalten. So dargestellt ist sie viel leichter lösl. (bis 14%): die Lsg. bleibt länger flüss. und zwar die mit HCl dialysirte länger als die mit H_2SO_4 dargestellte (A. H. Church, J. **1862**. 137; Ch. N. **5**. 95; Soc. **15**. 107; Ch. C. **1863**. 80; J. pr. **89**. 187). Bei Einwirkung von Kaliumsilikat auf $CuCl_2$ und Behandeln der Flüss. mit HCl wird nach dem Filtriren und Einleiten von H_2S eine klare Lsg. von Kieselsäure erhalten, welche durch Kochen von H_2S befreit werden kann (Doveri, J. **1847/48**. 400; A. ch. [3] **21**. 40; J. pr. **42**. 194). — Kolloidale, lösl. Kieselsäure wird aus Kieselsäuremethyläther durch Kochen mit H_2O (200 g auf 8 g Ester) am Kühler und Konzentriren der Lsg. auf drei Viertel dargestellt (E. Grimaux, J. **1884**. 147; C. r. **98**. 1434, 1485, 1540; Bl. [2] **42**. 156, 206). Die durch Ueberschichten von verd. Wasserglaslsg. mit HCl erhaltene Kieselgallerte (siehe diese: Darstellung) kann durch Kochen mit H_2O in eine 6%ige Lsg. übergeführt werden, die durch Konzentration über H_2SO_4 zu einem Gehalt von 10% gebracht werden kann (H. Kühn, J. **1853**. 351; J. pr. **59**. 1).

Bei der Darstellung als Nährboden für Organismen wird Natronwasserglas unter beständigem Schwenken in einen Ueberschuss von verd. HCl gegossen und in Schlauchdialysatoren, die in fliessendem H_2O hängen, von HCl und NaCl befreit. Die reine Lsg. wird am besten in einer Pt-Schale direkt über der Flamme in mässigem Kochen gehalten und bis zur Entstehung eines Häutchens konz., während man die am Rand sich ausscheidende Kieselgallerte wegbläst. Die so erhaltene 3,4%ige Flüss. ist so dünnflüss. wie H_2O, kaum sauer und verändert sich in geschlossenen Gefässen nach mehreren Wochen nicht. Sie kann beliebig gekocht und mit H_2O gemischt werden, ohne sich zu trüben oder zu koaguliren, während sie durch neutrale Salze, besonders NaCl, sofort koagulirt. 0,001 NaCl genügt, um die reine Lsg. nach einmaligem Aufkochen in 4 Stunden dicklich, in 12 bis 24 Stunden starr werden zu lassen. Alkalisch reagirende Salze haben die Einwirkung nicht, und durch NH_3 verliert die Flüss. sogar die Fähigkeit, nach dem Aufkochen zu gelatiniren. Ein Zusatz von 0,25% NaCl genügt aber, um in allen Fällen Koagulation zu bewirken. Die Lsg. verträgt Zusatz und Kochen mit organischen Stoffen, wie Zucker, Glycerin etc., nicht aber mit Leim, mit dem sie stark koagulirt. Beim Eintrocknen zerfällt die Gallerte in Pulver; sie kann vor dem Trocknen zweckmässig durch Zusatz von Glycerin geschützt werden (W. Kühne, Ch. C. 1890. **2**. 251; Z. Bakt. **27**. 172).

Physikalische und chemische Eigenschaften. Wasserhelle Lsg., wie andere kolloidale Lsgn. dem Zustand des unterkühlten H_2O und der übersättigten Salzlsg. gleichend. In der Lsg. ist Kieselsäurehydrat als sehr komplexes Mol. vorhanden (vielleicht von der Zusammensetzung SiO_4H_4), da die Säure nur eine unbedeutende Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung hervorruft. Die Depression des Gefrierpunktes betrug bei Graham'schen Lsgn. weniger als 0,002°. Das MG. ist grösser als 49000, d. h. für die Formel $(SiO_2)_n$ ist n grösser als 800 und höchst wahrscheinlich kleiner als 1600 (A. Sabanejeff, Ch. C. 1891. **1**. 11).

Neutralisationswärme mit verd. $NaOH . \frac{1}{2} H_4SiO_4 + 2NaOH aq. =$ 2710 cal. (J. Thomsen, J. **1871**. 106; P. A. **143**. 354, 497; B. **1871**. 586, 308; Bl. [2] **16**. 63).

Die Koagulation findet unter sehr verschiedenen Umständen statt und ist ein Vorgang, der nicht rückgängig gemacht werden kann, das Hydrosol geht hierbei in Hydrogel über (Graham, J. **1864**. 175; C. r. **59**. 174; Soc. [2] **2**. 318; Phil. Mag. [4] **28**. 314; Proc. R. Soc. **13**. 335; Ch. N. **10**. 97; P. A. **123**. 529; J. pr. **94**. 347; A. ch. [4] **3**. 121; Bl. [2] **2**. 178). Die Koagulation wird besonders eingeleitet durch geringe Mengen Kieselgallerte, die beim Kochen im offenen Gefäss am Rande ausgeschieden werden; ferner durch geringe Mengen von Metallsalzen, besonders der Alkalien und alkalischen Erden. $CaCO_3$ scheidet Kieselgallerte schon bei einer Konzentration von 1 : 10000 ab. HCl, HNO_3, Essigsäure, Weinsäure, Zuckersyrup, Glycerin, Gummi, Alk. sind ohne Einfluss auf die Gelatinirung des Hydrosols, verdrängen hingegen das Hydratwasser der Säure, gleichgültig ob diese flüss. oder gelatinirt ist. z. B. Alkosol und Alkogel (vergl. das.). Die Gerinnung wird durch Berührung mit festen, pulverförmigen Körpern beschleunigt, z. B. gerinnt

eine 5%ige Säure durch Graphitpulver in 1 bis 2 Stunden unter T.-Erhöhung um 1,1°. Der schliesslichen Gerinnung geht eine allmähliche Verdickung der Flüss. voran. Kurz vor der Erstarrung zur Gallerte fliesst die Lsg. wie ein Oel (Graham l. c.). Die durch CO_2 aus Wasserglas erhaltene Kieselsäuregallerte wird nicht gefällt durch Zusatz auch von viel Alk., gelatinirt jedoch mit HCl (Maschke, J. **1855.** 365; Z. geol. Ges. **7.** 438).

Eigenschaften der kolloidalen Kieselsäure. Die durch Kochen von Kieselsäuremethyläther mit H_2O erhaltene 2,26%ige Lsg. von kolloidaler Kieselsäure ist zum Unterschied von der (10%igen) Graham-schen sehr beständig, da sie durch CO_2 nicht koagulirt wird; sie wird durch NaCl und K_2SO_4 nur bei Anwendung starker Dosen und in der Wärme gelatinirt. Nach 5 Wochen erstarrt sie jedoch spontan (E. Grimaux, J. **1884.** 147; C. r. **98.** 1434, 1485, 1540; Bl. [2] **42.** 156, 206). Eine kolloidale Lsg. wird erhalten durch Eingiessen von Natriumwasserglas in 5%ige HCl; sie verliert durch Ausfrieren den grössten Theil der Kieselsäure (Ljubawin, B. **22**c. 727). Die durch Dialyse dargestellte bis 14%ige Lsg. von Kieselsäure gibt mit $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ nicht unmittelbar Niederschläge, wird dagegen durch $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, besonders aber durch die Karbonate als Salz gefällt oder bei Anwendung von wenig Base als Kieselsäuregallerte (Church, J. **1862.** 137; Soc. **15.** 107; J. pr. **89.** 187). Lsgn. von Kieselsäure (6 bis 10%) röthen Lackmus nicht, geben auf Zusatz von Alk. oder H_2SO_4 oder beim Gefrieren eine Ausscheidung von in H_2O unlösl. Kieselsäure, beim Eindampfen einen opalartigen Rückstand (H. Kühn, J. **1853.** 351; J. pr. **59.** 1); ebenso wie beim Koaguliren wird beim Abdampfen von Kieselsäurelsg. unlösl. Kieselgallerte abgeschieden.

Alkosol und Alkogel. Eine flüss. Verbindung von Alk. mit SiO_2 (Alkosol) erhält man durch Zusatz von Alk. zu Kieselsäurelsg. und Hinstellen der Mischung über trockenem K_2CO_3 im Vakuum-Exsiccator, oder wenn die in einem Dialysator befindliche Kieselsäuremischung mit Alk. gemengt wird, wobei auf dem Dialysator eine Flüss. zurückbleibt, die nur aus SiO_2 und Alk. besteht. Dabei darf aber SiO_2 nur 1% des Alk. betragen, sonst gelatinirt die Flüss. während des Versuches. Das Alkosol, welches 1% SiO_2 enthält, ist eine farblose, durch H_2O, Salze und unlösl. Pulver nicht fällbare Flüss., die ohne Veränderung gekocht werden kann, aber bei geringem Konzentriren gelatinirt. Der Alk. im Alkosol wird mit geringerer Kraft als H_2O im Hydrosol zurückgehalten. In diesen Verbindungen findet sich keine Spur Kieselsäureäther. Das Alkogel bildet sich leicht, wenn Kieselgallerte mit 8 bis 10% SiO_2 in absoluten Alk. gelegt und diese Operation so lange wiederholt wird, bis das H_2O verdrängt ist. Die Verbindung opalisirt wie Hydrogel und hat nahezu dasselbe Vol. Ein Hydrogel von 9,35% SiO_2 lieferte ein Alkogel von der Zusammensetzung: Alk. 88,13, H_2O 0,23, SiO_2 11,64%. In H_2O zersetzt sich Alkogel und geht wieder in Hydrogel über (Graham, J. pr. **94.** 347).

Andere Substitutionsprodukte des Hydrosols und des Hydrogels. Aus dem Alkogel lassen sich viele analoge Verbindungen mit anderen Sub-

stanzen hervorbringen, vorausgesetzt, dass diese letzteren mit Alk. diffusionsfähig sind, z. B. Ae., Benzol, CS_2. Aus dem Aetherogel lassen sich wieder solche mit fetten Oelen darstellen.

Die **Glycerinverbindung** wird erhalten, wenn Kieselsäurehydrat in Glycerin gekocht wird. H_2O dest. ab und es bildet sich eine farblose, durchsichtige, unter der Flüss. nicht sichtbare Gallerte. 1 Thl. der Säure löst sich und bildet ein Glycerosol neben der Gallerte: Glycerogel. Letzteres, aus einem Hydrogel mit 9,45% SiO_2 bereitet, enthielt Glycerin 87,44, H_2O 3,78, SiO_2 8,95%. Das Glycerogel hatte ein etwas geringeres Vol. als das ursprüngliche Hydrogel, schmilzt nicht beim Erhitzen und gibt mit Ausnahme geringer Zersetzungsprodukte gegen das Ende der Dest. das ganze Glycerin wieder ab.

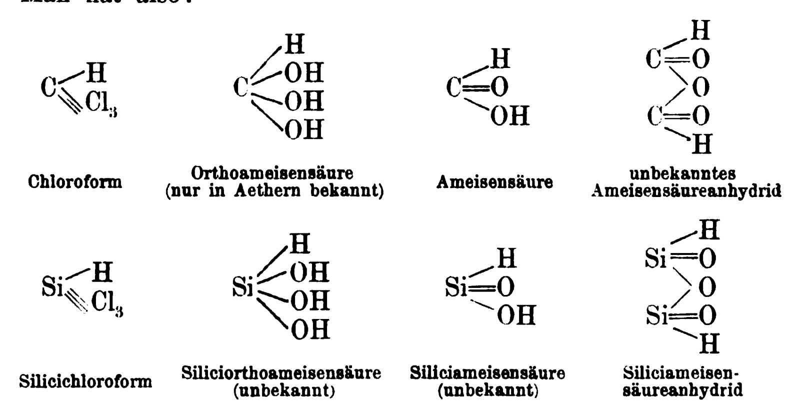
Die Schwefelsäureverbindung **Sulfagel** lässt sich ebenfalls leicht gewinnen. Wenn eine Masse von Kieselsäurehydrat zuerst in mit dem zwei- bis dreifachen Vol. H_2O verd. H_2SO_4, dann allmählich in stärkere, zuletzt in konz. H_2SO_4 gebracht wird, so kann man sie unzerbrochen erhalten. Das Sulfagel sinkt in Vitriolöl unter und verliert darin selbst beim Kochen nicht seine Durchsichtigkeit. Sein Vol. beträgt vier Fünftel bis zu fünf Sechstel von dem des ursprünglichen Hydrogels. Beim Erhitzen im offenen Gefäss bedürfen die letzten Antheile H_2SO_4 zu ihrer Verflüchtigung höherer T., als der Sied. der Säure ist, schliesslich hinterbleibt SiO_2 als weisse, matte, poröse, bimssteinähnliche Masse. In H_2O zersetzt sich Sulfagel wieder in Hydrogel, in Alk. gibt es Alkogel. Unter keinen Umständen bilden sich den Salzen ähnliche Verbindungen von H_2SO_4 und SiO_2.

Aehnlich durchsichtige Gallerten entstehen mit den Monohydraten von HNO_3, Essigsäure und Ameisensäure (Graham, J. pr. **94**. 347).

Organischen Verbindungen entsprechende Verbindungen von Si, O und H (sogen. Siliciumoxydhydrate).

Si nimmt in theoretischer Hinsicht ein besonderes Interesse in Anspruch, weil es eine Reihe von Verbindungen aufweist, welche mehr als sonstige anorganische Körper den organischen Verbindungen entsprechen, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten. Während bei anderen Elementen (P, As, Sb) zwar sowohl die H-Verbindungen, wie die Cl-Verbindungen für sich bekannt sind, existiren von denselben nicht die den partiell halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen entsprechenden Verbindungen der Elemente mit H und Halogen. Dagegen entspricht dem Chloroform eine Si-Verbindung $SiHCl_3$, Silicichloroform, in welcher, wie im Chloroform die Cl-Atome durch OH ersetzbar sind, unter Bildung einer Säure, die jedoch wie die hypothetische H_2CO_3 unter Abspaltung von H_2O nur als Anhydrid beständig ist. Die Analogie dieser Verbindung, der sogen. Siliciameisensäure (Siliciameisensäureanhydrid) mit der Ameisensäure bleibt insofern bestehen, als auch die Ameisensäure durch Abspaltung von H_2O aus einer Orthosäure entstanden gedacht werden muss, und diese Abspaltung hier nur nicht bis zum Anhydrid fortschreitet.

Man hat also:



Auch die für organische Verbindungen so charakteristische Verkettung des C findet in bemerkenswerthem Grade ihr Analogon in der Bindung von Si an Si. Dem Aethylenchlorid (resp. Perchloräthan) entspricht der Körper Si_2Cl_6, sogen. Siliciumtrichlorid (-bromid, -jodid), aus welchem durch Zersetzung mit H_2O, ganz dem Schema der Bildung organischer Säuren entsprechend, $(SiOOH)_2$, Silicioxalsäure, gebildet wird. Man hat also:

CCl_3 | CCl_3	$C(OH)_3$ | $C(OH)_3$	$C \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ | $C \begin{smallmatrix} / OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix}$
Perchloräthan	kryst. Oxalsäure	Oxalsäure
$SiCl_3$ | $SiCl_3$	$Si(OH)_3$ | $Si(OH)_3$	$Si \begin{smallmatrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ | $Si \begin{smallmatrix} / OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix}$
Perchlorsiliciäthan (Siliciumtrichlorid)	unbekannt	Silicioxalsäure

Auch die Verbindung Si_2Cl_4 (Perchlorsiliciäthylen, Siliciumdichlorid) und das hieraus mit H_2O entstehende „Oxydhydrat" sind Körper, in welchen ohne Zwang eine der C-Doppelbindung entsprechende Si-Doppelbindung angenommen werden kann.

Die Verbindungen von Si, O und H werden gewöhnlich mit dem Namen „Siliciumoxyde" bezeichnet (vergl. indess S. 516).

Ausser den schon erwähnten, ihrer Konstitution nach als Analoga der organischen Säuren erkannten, existiren noch verschiedene andere „Siliciumoxyde" von komplizirterer Zusammensetzung, aber unbekannter Struktur (Geuther's Siliciumoxyd, Silicon, Leukon).

Alle diese Si-Verbindungen unterscheiden sich in bemerkenswerther Weise von den Polykieselsäuren, bei denen die Kettenbildung stets durch Vermittelung von O hergestellt wird, ohne dass eine direkte Bindung der Si-Atome stattfindet. Die Polykieselsäuren sind feuerbeständig, während die „Siliciumoxyde" beim Erhitzen, wie die organischen Körper, unter Abspaltung von Si „verkohlen", d. h. sich unter Si-Abscheidung zersetzen.

Siliciameisensäureanhydrid.

$$Si_2H_2O_3;\ \begin{matrix} HSi-O-SiH \\ \| \quad\quad \| \\ O \quad\quad O \end{matrix};$$

MG. 106; 100 Thle. enthalten 52,83 Si, 1,88 H, 45,29 O.

Geschichtliches. Wöhler und Buff (A. **104.** 94) erhielten 1857 beim Ueberleiten von HCl-Gas über kryst. Si ein H-haltiges, gechlortes Si, welches sie Siliciumchlorür nannten. Dasselbe zersetzte sich mit H_2O unter Bildung von HCl und Abscheidung eines weissen nicht gelatinösen Oxydes. Friedel und Ladenburg (A. **143.** 122) wiesen 1857 nach, dass das entstehende Cl- und H-haltige Produkt ein dem Chloroform analoger Körper sei, während das aus diesem durch H_2O entstehende Produkt, welches zunächst ein der Ameisensäure analoger Körper sein müsste, durch weitere H_2O-Abspaltung entsteht und die Zusammensetzung eines Ameisensäureanhydrides besitzt, wenngleich dieses selbst unbekannt ist.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Zersetzung von Silicichloroform, Silicibromoform und Silicijodoform mit auf 0° abgekühltem H_2O (Buff und Wöhler, J. **1857.** 169; A. **104.** 94); bildet sich ferner beim Auflösen von grauem Roheisen in HCl und findet sich dann in dem hierbei bleibenden Rückstande (Wöhler, J. **1857.** 171; A. **104.** 374). Wöhler und Buff (l. c.) erhielten es bei Bereitung von Silicichloroform durch Ueberleiten von HCl-Gas über schwach rothglühendes Si, indem sie den nicht kondensirten Antheil in H_2O von 0° leiteten. Nach derselben Methode erhielt es Gattermann, dem es jedoch zweifelhaft geworden ist, ob der nicht kondensirte Antheil wirklich aus Silicichloroform besteht (B. **22.** 192a). Am besten dest. man in auf 0° abgekühltes H_2O reines, vorher rektifizirtes, bei 34 bis 37° vollständig $SiCl_4$-freies Silicichloroform. Das Röhrchen endigt, um Verstopfung zu vermeiden, in einen Trichter. Sobald die Dest. begonnen hat, bildet sich ein weisser unlösl. Körper, der so schnell als möglich abfiltr., mit Eiswasser gewaschen und dann im Vakuum über H_2SO_4 und endlich bei 150° getrocknet wird (C. Friedel und Ladenburg, J. **67.** 201; C. r. **64.** 359; A. **143.** 118; Bl. [2] **7.** 322).

Eigenschaften. Schneeweisser, voluminöser Körper, in getrocknetem Zustande ein weisses Pulver, das sich im Aussehen nicht von getrocknetem amorphem SiO_2 unterscheidet (Friedel und Ladenburg l. c.). Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den von Wöhler an dem nicht ganz reinen Produkte beobachteten überein. Es ist sehr leicht, voluminös, schwimmt auf H_2O. In Ae. sinkt es unter. Von Alkalien, sowohl kaustischen als kohlensauren, selbst von NH_3 wird es unter schäumender H-Gasentwickelung zu kieselsaurem Alkali gelöst. Säuren, selbst konz. HNO_3, sind ohne Einwirkung. Nur von HFl wird es unter lebhafter H-Entwickelung gelöst. Es kann bis 300° erh. werden, ohne H_2O zu verlieren oder sich sonst zu verändern. Stärker erh. entzündet es sich und verglimmt lebhaft und mit phosphorescirendem

Lichte, indem sich zugleich H entwickelt. In O erh. verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung. In einem bedeckten Tiegel erh. verbrennt es ebenfalls, aber das zurückbleibende SiO_2 ist dann mehr oder weniger braun von amorphem Si und die Wände des Tiegels findet man mit einem Beschlag von SiO_2 belegt. Das Hydrat entwickelt beim Erhitzen SiH_4, jedoch erst bei einer T., bei welcher dieses selbst wieder theilweise zersetzt wird. Ist in H_2O etwas lösl. Das bei seiner Bereitung davon abfiltr. H_2O entwickelt fortwährend H, die Verbindung zersetzt sich daher mit H_2O schon bei gewöhnlicher T., sehr lebhaft beim Erwärmen. Zersetzt sich lebhaft mit NH_4OH. Wirkt kräftig reduzirend, behält jedoch diese Eigenschaft in Folge Zersetzung nur kurze Zeit, reduzirt $AuCl_3$ zu Au, aus $PdCl_2$ fällt es ein Gemenge von Pd und kieselsaurem Palladiumoxydul. $AgNO_3$ bildet zuerst AgCl (unreines Produkt), dann einen braunen Niederschlag, der mit NH_3 schwarz wird und dann aus kieselsaurem Silberoxydul besteht, und mit HNO_3 zu Silbersilikat wird. Es reduzirt Cu-Lsg. zu Cu_2O, SeO_2 zu Se, desgl. FeO zu Fe, gibt mit $HgCl_2$ HgCl bei Ueberschuss an Hg, mit SO_2 S und entfärbt Lsg. von $KMnO_4$. Es ist ohne Wirkung auf Chromsäure, Pt-, Ir- und Indigo-Lsg. (Wöhler und Buff, A. **104**. 94). Chromsäure wird nicht reduzirt (Gattermann, B. **22a**. 192).

Physikalische Eigenschaften oder Konstanten sind nicht näher untersucht.

Konstitution. Da das Silicichloroform die Zusammensetzung $HSiCl_3$ besitzt, so muss nothwendiger Weise beim Eintragen desselben in H_2O zunächst jedes Cl-Atom durch OH ersetzt werden, mithin zunächst ein der Orthoameisensäure $HC(OH)_3$ analoges Produkt, die Orthosiliciameisensäure $HSi(OH)_3$, gebildet werden. In der That zeigt sich der Typus dieser Reaktion beim Eintragen von $HSiCl_3$ in Alk., wobei sich direkt der Orthosiliciameisensäureäthyläther $HSi(OC_2H_5)_3$ bildet. Si hat aber, wie schon bei der Kieselsäure hervortritt, wenig Neigung, Orthohydroxylverbindungen zu bilden, es wird daher die Orthosiliciameisensäure sogleich unter H_2O-Abspaltung in die Metaverbindung, in die der Ameisensäure analoge Siliciameisensäure HSiO.OH übergehen. Die leichte Bildung resp. die Beständigkeit dieses Körpers wird aber weiter gehindert durch die eminente Neigung der Si-Atome, sich gegenseitig mit Hülfe von O-Atomen (anhydridischer Natur) zu verketten, eine Neigung, welche dem C fast gänzlich abgeht. Aus diesem Grunde wird aus Siliciameisensäure ein weiteres Mol. H_2O abgespalten, und es entsteht aus: $2HSiO.OH - H_2O$ Siliciameisensäureanhydrid $\begin{matrix} HSi-O-SiH \\ \| \qquad\quad \| \\ O \qquad\quad O \end{matrix}$.

Hiermit ist aber die Reaktion offenbar noch nicht beendet. Es ist darauf hingewiesen worden, dass diejenigen Si-Verbindungen, deren MG. wir kennen, fast durchgängig (insbesondere die Cl-, Br-, J-, sowie die HCl-, HBr- und HJ-Verbindung) niedriger sieden und leichter flüchtig sind als die betreffende C-Verbindung (vergl. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie). Bei SiO_2 ist dies nicht der Fall, was sich abermals auf die Neigung des Si, mit Hülfe von O Ketten zu bilden, zurückführen lässt. Derartige Kettenbildungen treten uns in den Silikaten entgegen, deren Mannigfaltigkeit durch die grosse Zahl möglicher Kombinationen solcher Ketten bedingt ist. Bei SiO_2 selbst äussert sich

die Kettenbildung (da andere Elemente nicht vorhanden sind) als Polymerisation, wodurch, wie bei Paracyan, den Aldehyden u. a., die Flüchtigkeit sehr erniedrigt, der S. sehr erhöht wird, so dass die Formel SiO_2 jedenfalls Si_nO_{2n} zu schreiben ist. Ameisensäureanhydrid ist nicht bekannt, in Rücksicht aber auf die Natur der C-Verbindungen, sowie darauf, dass Ameisensäure und Essigsäure einer Reihe angehören, die sich ihren physikalischen Eigenschaften nach regelmässig verhält, und ferner, dass Essigsäureanhydrid mit dem normalen MG. noch leicht flüchtig und flüss. ist, können wir schliessen, dass es, wenn nicht gasförmig, so doch leicht flüchtig sein würde. Es müsste also auch Siliciameisensäureanhydrid eine Flüss. oder ein gasförmiger Körper sein. Dass dies nicht der Fall ist, deutet darauf hin, dass in ihm bereits die Natur von SiO_2 zum Vorschein kommt, welche den Siliciumchloriden z. B. gänzlich fehlt.

Siliciameisensäureanhydrid ist daher wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt aus dem normalen Mol. dieser Verbindung, entstanden dadurch, dass die Gruppe

```
—Si—
  ||
  O
```

aus zwei Mol. in

```
   —Si—
   /  \
  O    O
   \  /
   —Si—
```

oder aus dreien in

```
   —Si—
   /  \
  /    O   |
 O      >Si
  \    O   |
   \  /
   —Si—
```

aufgelöst wird, wie dies ähnlich beim Quarze und den Silikaten angenommen werden muss.

Silicioxalsäure.

```
            (OH).Si—Si.OH
Si2H2O4 =        ||  ||
                 O   O
```

MG. 92; 100 Thle. enthalten 45,90 Si, 1,63 H, 52,47 O.

Wurde von Friedel und Ladenburg 1869 bei der Zersetzung des Siliciumhexajodürs und bald darauf von Troost und Hautefeuille bei der Zersetzung des Silicihexachlorüres gefunden. Sie bildet sich und wird dargestellt durch Zersetzung von Siliciumhexajodid mit eiskaltem H_2O (Darstellung von Si_2J_6 siehe daselbst), wobei keine H-Entwickelung erfolgt. Hierbei bildet sich eine weisse, amorphe Masse, welche nach dem Trocknen zunächst im luftverd. Raum, dann bei 100° der Formel $Si_2H_2O_4$ entspricht. Die Zusammensetzung des Körpers wurde festgestellt sowohl durch Messung des H, welcher bei der Zersetzung durch KOH nach: $Si_2H_2O_4 + 4KOH = 2K_2SiO_3 + 2H_2O + H_2$ entsteht, als auch durch Verbrennung im O-Strom und Wägung des gebildeten H_2O, als endlich durch Erhitzen der Substanz an der Luft, wobei sich unter Entzündung H entwickelt und ein der angewandten Substanz nahezu gleiches Gewicht SiO_2 zurückbleibt:

	berechnet	gefunden					
H	1,63	1,36	1,38	1,48	1,46	1,35	1,49
Si	45,90		46,4			46,27	

Die Zusammensetzung entspricht daher der Formel $Si_2H_2O_4$ und ist nach folgender Gleichung entstanden: $Si_2J_6 + 4H_2O = Si_2H_2O_4 + 6HJ$. Man erhält dieselbe Substanz (nicht den Aethyläther!) bei Zersetzung von Si_2J_6 durch absoluten Alk. Die Reaktion ist von lebhafter Wärmeentwickelung begleitet und es scheidet sich eine Gallerte ab. Beim Erwämen dest. C_2H_5J ab und es bleibt $Si_2H_2O_4$ zurück nach: $Si_2J_6 + 6C_2H_5OH = Si_2H_2O_4 + 6C_2H_5J + 2H_2O$ (Friedel und Ladenburg, A. **203**. 250). Dieselbe Substanz erhält man beim Zersetzen von Si_2Cl_6 durch H_2O von 0°. Sie reduzirt in der Kälte $KMnO_4$ sehr rasch, H_2CrO_4 langsam, wirkt bei gewöhnlicher T. weder auf $AuCl_3$ noch auf SeO_2 in Lsg. ein. Gewaschen und im Vakuum getrocknet hält sie nur Spuren von HCl und H_2SO_4 zurück, wenn damit in Berührung gewesen, HNO_3 haftet aber hartnäckig an, und verliert sich nur beim Glühen. Zersetzt sich in der Glühhitze unter Verbrennung und unter Abscheidung von Si (Troost und Hautefeuille, J. pr. [2] **4**. 302; A. ch. [5] **7**. 463; J. **1871**. 271). Es ist nicht möglich gewesen, Salze dieser Säure darzustellen (Friedel und Ladenburg l. c.).

Andere Siliciumoxydhydride.

Geuther's Siliciumoxyd $Si_3H_2O_5$. Uebergiesst man ganz reines Siliciummagnesium (Darstellung siehe SiH_4) in Form der blauen Octaeder bei 0° mit konz. HCl, so scheidet sich unter Entwickelung von H und SiH_4 ein weisses Produkt ab, welches man über H_2SO_4 im Vakuum in einem kalten Raume und unter Lichtabschluss trocknet. Unter dem Mikroskope im durchfallenden Lichte durchsichtige, im auffallenden glasglänzende Masse, die mit Alkalien H entwickelt, beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen und unter Abscheidung von etwas Si zu SiO_2 verbrennt. Wird mit $AgNO_3$ braunschwarz und kann wie Silikon mit konz. H_2SO_4 gekocht werden, ohne sich zu verändern, ähnlich verhält es sich in konz. HNO_3. Es kann bis 130° ohne Veränderung erh. werden. Mit Leukon ist es jedenfalls nicht identisch (A. Geuther, J. pr. **95**. 424; Jen. Z. **2**. 203) [1]. Schon Wöhler hatte (A. **107**. 118) die Bildung eines Siliciumoxydhydrides aus seinem Siliciummagnesium (vergl. SiH_4) beobachtet. Geuther bestreitet die Identität dieses (wahrscheinlich im Wesentlichen aus Siliciameisensäureanhydrid bestehenden) Produktes mit dem neuen Oxyde. Graham-Otto (Lehrb. II. 2. 953) hält jedoch dieses Oxyd mit Siliciameisensäureanhydrid für identisch; vergl. hingegen C. Winkler (B. **23**. [2] 2661).

Silikon $Si_4H_4O_3$ (?). Wöhler erhielt durch Einwirkung von Säuren auf Siliciumcalcium ein gelbes Siliciumoxydhydrid, vielleicht ebenfalls

[1] Die Geuther'schen Formeln und Gleichungen in dieser Arbeit sind so unwahrscheinlich, dass ich vorziehe, sie hier wegzulassen. Bei SiH_4 habe ich sie in Mg_2Si korrigirt, weil manche der von Geuther erhaltenen Produkte in der That ziemlich nahe auf diese moderne Formel stimmen und ein Produkt von der Zusammensetzung Mg_2Si jedenfalls zur Entwickelung von SiH_4 am geeignetsten ist.

von konstanter Zusammensetzung. Zur Darstellung von Siliciumcalcium $CaSi_2$ (Wöhler) verreibt man 20 g kryst. Si mit 200 g geschmolzenem und gepulvertem $CaCl_2$ und 23 g Na. In einen glühenden hessischen Tiegel bringt man etwas geglühtes NaCl, hierauf schnell 23 g Na in einem Stücke, bedeckt dies schnell mit dem Gemenge von Na, $CaCl_2$ und Si, und letzteres wieder mit einer Schicht von trockenem NaCl. Man verstärkt hierauf das Feuer bis zum S. des Roheisens etwa ½ Stunde lang. Nach dem Erkalten findet man einen Regulus von $CaSi_2$, den man in einem verschlossenen Gefässe aufbewahren kann. Uebergiesst man gröblich gepulvertes $CaSi_2$ mit rauchender HCl unter Kühlung, so entsteht unter H-Entwickelung Silikon, welches man bei Lichtabschluss stehen lässt, mit H_2O wäscht und über H_2SO_4 bei Lichtabschluss trocknet. Lebhaft orangegelbe Substanz, die aus durchscheinenden, gelben Blättchen, wohl Pseudomorphosen nach $CaSi_2$, besteht. Zusammensetzung 67 bis 70 Si, 2,4 bis 2,5 H. Unlösl. in H_2O, Alk., $SiCl_4$, PCl_3, CS_2, wird beim Erwärmen vorübergehend tief orangegelb, entzündet sich bei stärkerem Erhitzen und verbrennt mit schwacher Verpuffung. Bei Luftabschluss erh. entweicht H unter Bildung von SiO_2 und amorphem Si. Zersetzt sich mit H_2O langsam bei 100°, vollständig bei 190° im zugeschmolzenen Rohr; wird weder von Cl noch von rauchender HNO_3 angegriffen, zersetzt HFl, zersetzt Alkalien unter H-Entwickelung und Abscheidung von SiO_2, verd. NH_4OH ebenso, reduzirt Cu-, Ag-, Au-, Pd-, Os-, Pb-Lsg. Verwandelt sich am Licht bei Anwesenheit von H_2O in Leukon (Wöhler, A. **127**. 257).

Leukon entsteht nach Wöhler aus Silikon unter dem Einflusse von Licht und H_2O unter H-Entwickelung. Farblos, unveränderlich an der Luft, entzündet sich bei höherer T. an der Luft unter Bildung von SiO_2 und Si, verhält sich ebenso bei Luftabschluss unter Bildung von H. Entwickelt mit Alkalien H. Etwas lösl. in H_2O. Dieser Körper ist nach Wöhler identisch mit dem aus Silicichloroform durch Zersetzung mit H_2O gebildeten Siliciumoxydhydride, wäre also hiernach $Si_2H_2O_3$ Siliciameisensäureanhydrid (Wöhler, A. **127**. 268).

Bei Einwirkung anderer Stoffe auf $CaSi_2$ bilden sich verschiedene ähnliche oder analoge Si-Verbindungen. So entsteht bei Einwirkung von verd. HCl unter geringer H-Entwickelung ein farbloses Silikon, welches auch in einer CO_2-Atm. selbstentzündlich ist.

Bei Einwirkung von SO_2 bei Gegenwart von HCl bildet sich ein geschwefeltes Silikon, wahrscheinlich $Si_4H_4S_3$. Ebenso wirken SeO_2 und TeO_2 (Wöhler, A. **127**. 271).

Bemerkung zu den Siliciumoxydhydriden. Alle Stoffe, welche Si, H und O enthalten, werden in der älteren chemischen Literatur mit dem Namen Siliciumoxydhydrate bezeichnet, so auch das Siliciameisensäureanhydrid, das Silikon, Leukon etc. Dieser Name sagt wenig über die Natur dieser Körper aus und entspricht ihr nicht, besonders dort nicht, wo wie bei $Si_2H_2O_3$ und $Si_2H_2O_4$ die Konstitution bekannt ist. So lange man über die Konstitution der anderen hierher gehörigen Substanzen nichts Näheres weiss, würde der Name Siliciumoxydhydride vorzuziehen sein, der andeutet, dass H an Si gebunden ist.

Silicium und Chlor.

Das vierwerthige Si bildet mit Cl Perchlorsilicimethan, Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$, ausserdem Perchlorsiliciäthan, Siliciumtrichlorid Si_2Cl_6 und Perchlorsiliciäthylen, Siliciumdichlorid Si_2Cl_4, welche als den Kohlenstoffchloriden entsprechende Körper mit Verkettung der Si-Atome zu betrachten sind. Es ist ferner die dem Chloroform analoge Verbindung, das Silicichloroform $SiHCl_3$ bekannt und ein Siliciumoxychlorid, sowie andere nicht näher untersuchte Verbindungen von Si, O und Cl.

Siliciumtetrachlorid.

Perchlorsilicimethan.

$SiCl_4$; MG. 170; 100 Thle. enthalten 16,47 Si, 83,53 Cl.

Geschichtliches. Berzelius (P. A. **1**. 219) entdeckte diese Verbindung 1824, nachdem er Si isolirt hatte.

Bildung. Bildet sich direkt aus den Elementen in der Glühhitze, und zwar sowohl aus amorphem als auch aus kryst. Si, aus amorphem, geglühtem oder ungeglühtem Si unter Feuererscheinung (Berzelius l. c.). Enthält das Cl atmosphärische Luft, so bleibt SiO_2 in Form eines lockeren Skelettes zurück (Derselbe l. c.) oder es werden Oxychloride gebildet (Troost und Hautefeuille, Ch. C. **1881**. 436). Wird kryst. Si in luftfreiem Cl erh., so fängt es an zu glimmen und verbrennt vollständig ohne Rückstand zu $SiCl_4$ (Wöhler, A. **97**. 270; Gattermann, B. **22**a. 188; Winkler, vergl. Darstellung). Bildet sich beim Erhitzen von SiO_2 im Cl-Strome bei Gegenwart von C oder flüchtigen, C-haltigen, reduzirenden Substanzen (Oerstedt, B. J. **6**. 120; P. A. **5**. 132; Ebelmen, A. ch. [3] **16**. 129; A. **57**. 332; A. Faure, B. **21**. 706c.; C. r. **107**. 339). Cl wirkt auch für sich allein auf SiO_2 ein (R. Weber, P. A. **112**. 619), doch werden ohne Zweifel hierbei so gut wie bei Anwesenheit von O im Cl-Gase Oxychloride gebildet (Troost und Hautefeuille, Bl. [2] **35**. 360; J. **1881**. 202). HCl (H. Deville, A. ch. [3] **43**. 23; Friedel und Ladenburg, A. **143**. 119), BCl_3 (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] **7**. 476) und PCl_5 (Daubrée, J. **1851**. 343; A. **80**. 222; J. pr. **53**. 123; R. Weber, P. A. **107**. 375) in dampfförmigem Zustande über glühendes SiO_2 geleitet bilden ebenfalls $SiCl_4$. Bildet sich ferner bei Zersetzung des Silicichloroforms in der Glühhitze für sich oder durch Cl (Wöhler und Buff, A. **104**. 96; Friedel und Ladenburg, A. **143**. 121). Das Si der Si-Legirungen, z. B. des Ferrosiliciums, wird leicht und vollständig durch Cl in $SiCl_4$ verwandelt (H. N. Warren, B. **22**. 657; Ch. N. **60**. 158).

Darstellung. 1. Nach Oerstedt (l. c.) mischt man lockeres SiO_2 innig mit dem gleichen Gewichte ausgeglühten Kienrusses oder fein gepulverter Holzkohle und knetet die Masse mit Stärkekleister oder Leinöl zu einem formbaren Teige. Man formt hieraus kleine Kügelchen, die man lufttrocken werden lässt und vor ihrem Gebrauche in

einem wohlbedeckten hessischen Tiegel ausglüht oder (was sich bei Anwendung von Leinöl besonders empfiehlt) man stampft die Masse fest in einen grösseren hessischen Tiegel, glüht, zerschlägt den Tiegel und zerklopft das festgebackene Stück. Die erhaltenen Stücke werden in einer Retorte von Steingut oder in einem Porzellanrohre im Cl-Strome stark erh. Die Vorlage muss durch eine Kältemischung gekühlt werden. — 2. Nach Gattermann erh. man das durch Einwirkung von Mg-Pulver auf trockenen Quarzsand (in berechnetem Verhältniss) leicht in grösseren Quantitäten zu erhaltende Reduktionsprodukt direkt im Cl-Strome, wobei vorhandenes Siliciummagnesium ebenfalls zur Bildung von $SiCl_4$ verbraucht wird. Die Ausbeute ist wesentlich von der T. abhängig und letztere darf nicht zu hoch genommen werden, da sonst die Reaktion nach: $2MgO + 2Cl_2 + Si = 2MgCl_2 + SiO_2$ erfolgt. — 3. Nach Warren (l. c.) zersetzt man das im Handel leicht zu beschaffende Ferrosilicium durch Cl. Das Produkt wird rektifizirt und behufs Entfernung hartnäckig anhaftender Mengen von Cl schliesslich mit Hg geschüttelt.

Eigenschaften. Farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüss. Sied. 59° bei 760 mm (Pierre, J. **1847/48**. 63; A. ch. [3] **15**. 325), 56,81° bei 760 mm (Regnault, J. **1863**. 70; Rélation des expér. pour déterminer les lois et les données phys. nec. aux calc. des mach. a feu **2**. 679), 58° bei 756 mm (Haagen, P. A. **131**. 123), 58 bis 58,3° bei 765,35 mm, korr. und red.: 57,57° bei 760 mm (Thorpe, Soc. **37**. 327). Spannkraft der Dämpfe.

—10°	26,49	30°	294,49
—20	46,46	40	429,08
0	78,02	50	607,46
+10	125,90	60	837,23
20	195,86		

In der Spannkraftformel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ sind die Konstanten $a = 4{,}5959425$; $b = -3{,}3287708$; $c = 0{,}0$; $t = T + 26$ (Regnault, J. **1863**. 65). SG. 1,5 (Köster, B. J. **6**. 120), bei 0°, bezogen auf H_2O bei 0° 1,5237 (Pierre, J. **1847/48**. 63; A. ch. [3] **15**. 325), bei 20°, bezogen auf H_2O bei 20° 1,4878 (Haagen, J. **1867**. 100; P. A. **131**. 123), bei 15°, bezogen auf H_2O von 4° 1,4928 (Mendelejeff, J. **1860**. 7; C. r. **51**. 97), bei 0°, bezogen auf H_2O von 4° 1,52408 (Thorpe, J. **1880**. 20; B. **9**. 509; Soc. **37**. 327).

Thorpe berechnet aus zwei Versuchsreihen die folgenden Formeln für die Ausdehnung des $SiCl_4$ mit der T.: 1. $V = 1 + 0{,}00132457t + 0{,}00000300154t^2 + 0{,}000000000405511t^3$; 2. $V = 1 + 0{,}001337143t + 0{,}00000261801t^2 + 0{,}00000000390762t^3$. Die Mittelformel hiervon ist $V = 1 + 0{,}001330946t + 0{,}00000280978t^2 + 0{,}0000000215657t^3$, woraus sich die folgende Tabelle berechnet:

t	Vol.	t	Vol.
0	100000	35	105012
5	100673	40	105787
10	101359	45	106578
15	102060	50	107384
20	102776	55	108206
25	103506	60	109044
30	104252		

Schmelzpunkt. Bei —20° noch nicht fest (Serullas, J. ch. 8. 3); Verwandelt sich bei 230° in Dampf, unabhängig von Druck und Vol., mit dem Kohäsionskoeffizienten bei 20,4° = 2,72. Veränderung desselben für 1° bei gewöhnlicher T. 0,0142, woraus für 212° = 0 berechnet wird (Mendelejeff, P. A. **141**. 618; J. **1870**. 31). D. berechnet 5,868, gefunden 5,939 (Dumas, A. ch. **33**. 368). Spez. Wärme 0,1904 bei 10 bis 15° (Regnault, P. A. **62**. 50; A. ch. [3] **9**. 322). Spez. Wärme des gasförmigen bei konstantem Druck, bezogen auf ein gleiches Gewicht H_2O 0,1322 bei 90 bis 234° (Regnault, Mém. d. l'Acad. **26**. [1] 1862). Bildungswärme 157640 cal. pr. Mol. (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] **9**. 70).

Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,00192118 bei 0 bis 100°. Innerhalb der T. von —32 bis +59° dient zur Berechnung für die kubische Ausdehnung des $SiCl_4$ die Formel $V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$, wobei V_0 das Vol. bei 0° und V_t das zu berechnende Vol. der Flüss. bei t° bedeutet. Hierbei ist a = 0,00129412, b = 0,00000218414, c = 0,00000004086422 (Pierre, A. ch. [3] **20**. 1, 1847; A. **64**. 168). Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 0 bis 100° 0,00163349 innerhalb der T. 0 bis 57° a = 0,00133095, b = 0,00000280978, c = 0,00000000215657 (Thorpe, Proc. R. Soc. 1876. **24**. 283).

Brechungsindex $\frac{n_\alpha - 1}{\delta} = 0,2768$. Molekulares Brechungsvermögen 47,06 (Haagen, P. A. **131**. 117).

Nur in ganz reinem Zustande farblos, bei Anwesenheit von Cl gelb oder gelblich gefärbt. Lässt sich über Hg, Na oder K rektifiziren, verdampft in freier Luft sehr rasch unter Verbreitung eines weissen Dampfes und mit Hinterlassung von SiO_2, riecht erstickend, dem CN einigermassen ähnlich, schwimmt auf H_2O, löst sich grösstentheils darin oder hinterlässt etwas SiO_2 ungelöst. Ist die Quantität H_2O gering, z. B. ein Tropfen auf ebensoviel $SiCl_4$, so breitet sich letzteres auf ihm aus und Kieselsäure bleibt in einem aufgeschwollenen, halb durchsichtigen Zustande zurück. Reagirt sauer mit Lackmuspapier. Verbindet sich in der Kälte nicht mit K, beim Erhitzen entzündet sich K jedoch im $SiCl_4$-Gase und verbrennt unter Bildung von K_mSi_n (Berzelius, P. A. **1**. 219). Bildet mit Alk. Kieselsäureäther (Friedel und Crafts, A. ch. [4] **9**. 5; J. **1866**. 488; Friedel und Ladenburg, C. r. **66**. 816; J. **1868**. 427); bildet mit O Oxychloride (siehe das.). Leitet man $SiCl_4$ mit O durch ein glühendes Rohr, so entstehen Siliciumoxychloride. Auch der Induktionsfunke erzeugt aus einem Gemisch von O mit $SiCl_4$ Oxychloride (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] **7**. 459; J. **1871**. 270). Ueber Metalloxyde geleitet (CaO, MgO, Al_2O_3 etc.) entstehen Cl-Metalle, freies SiO_2 und Silikate (Daubrée, J. **1854**. 9; C. r. **39**. 135; J. pr. **63**. 1). Bei Hellrothglut über amorphes oder kryst. Al_2O_3 geleitet, bildet $SiCl_4$ Al_2Cl_6, mit ZrO_2 bildet sich amorphes, kieselsaures Zirkonium und $ZrCl_4$. Auf TiO_2 ist $SiCl_4$ ohne Einwirkung (Troost und Hautefeuille, J. **1872**. 226; A. ch. [5] **7**. 476; C. r. **75**. 1819; J. pr. [2] **4**. 298). Geschmolzenes Natronwasserglas zersetzt bei Glühhitze $SiCl_4$ fast ganz in NaCl und Natriumsilikat, wahrscheinlich wegen Gehalt an freiem Natron: $SiCl_4 + 3Na_2O = Na_2SiO_3 + 4NaCl$ (Friedel und Ladenburg). Dabei wird kaum Siliciumoxychlorid gebildet. Erh.

PbO erzeugt unter Feuererscheinung $PbCl_2$ und Bleisilikat (Friedel und Ladenburg). Feldspathstücke und Porzellanröhren werden in der Weissglühhitze stark angegriffen, indem sich Alkalichlorid bildet: $2SiCl_4 + K_2SiO_3 = 2KCl + SiO_2 + Si_2OCl_6$ (Friedel und Ladenburg, A. **147.** 355; J. **1868.** 209; Troost und Hautefeuille, Bl. [2] **35.** 360).

HBr ist bei gewöhnlicher T. ohne Einwirkung auf $SiCl_4$. Man erhält aber die Körper $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$ und $SiClBr_3$ bei höherer T. (Besson, Ch. C. 1891. **1.** 959; C. r. **112.** 788). HJ ist bei gewöhnlicher T. ohne Einwirkung auf $SiCl_4$. Bei höherer T. wird erhalten $SiCl_3J$, $SiCl_2J_2$ und in ganz geringer Menge $SiClJ_3$ (Besson, Ch. C. 1891. **1.** 780; C. r. **112.** 611). Leitet man ein Gemenge von $SiCl_4$, H und etwas J durch ein glühendes Rohr, so verdichtet sich eine bei der Dest. sich zersetzende Chlorjodverbindung (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] **9.** 70). H_2S bildet in der Glühhitze Silicihydrosulfid (Pierre, Friedel und Ladenburg). SO_3 liefert Pyrosulfurylchlorid (Gustavson, B. **5.** 332; B. **6.** 11). Verwandelt sich mit NH_3 in eine weisse Masse $SiCl_4.6NH_3$ (s. d.) (Persoz, A. ch. **44.** 319). Eine ähnliche Verbindung $SiCl_4.7PH_3$ bildet sich mit PH_3 (Besson, Ch. C. 1890. **1.** 573).

K, im $SiCl_4$-Dampf erh., verbrennt zu KCl und Si oder Siliciumkalium (Berzelius l. c.). Geschmolzenes K bewirkt in flüss. $SiCl_4$ eine Verpuffung (Serullas), doch kann man $SiCl_4$ über K dest., ohne dass Zersetzung erfolgt (Serullas, Berzelius). Na, Zn entziehen dem $SiCl_4$-Dampf alles Cl in der Glühhitze, ohne Si_2Cl_6 zu erzeugen (Berzelius, Friedel und Ladenburg, Bl. [2] **12.** 92). Ag verhält sich ebenso (A. **203.** 244). Durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge CBr_4 wird 12,46% $SiBr_4$ gebildet (Gustavson, A. ch. [5] **2.** 200; J. **1874.** 48). Rhodanblei bildet in der Kälte Rhodansilicium (Miquel, Bl. [2] **25.** 501). H_2O-haltiger Ae. erzeugt mit $SiCl_4$ HCl und SiO_2, kein Siliciumoxychlorid. $Zn(C_2H_5)_2$ bildet bei 260° Siliciumäthyl. Essigsäure und Essigsäureanhydrid bilden Essigkieselsäureanhydrid $SiO_4(C_2H_3O)_4$, HCl oder Chloracetyl (Friedel und Ladenburg l. c.).

Siliciumtrichlorid.

Perchlorsiliciäthan, Siliciumhexachlorid, Siliciumsesquichlorid.

Si_2Cl_6; MG. 269; 100 Thle. enthalten 20,82 Si, 79,18 Cl.

Entsteht und wird dargestellt durch Zersetzen einer Lsg. von Disiliciumhexajodid (s. d.) in CS_2 durch Cl (C. Friedel, J. **1869.** 250; B. **1869.** 60; A. **203.** 254); durch Zusammenbringen desselben Körpers mit $HgCl_2$, wobei beim Erwärmen heftige Reaktion eintritt und das gebildete Hexachlorid überdest. (Friedel, J. **1871.** 272; C. r. **73.** 497, 1011; Z. **1871.** 330). Auch bei wiederholtem Ueberleiten von $SiCl_4$-Dämpfen über (bei der T. des erweichenden Porzellans) geschmolzenes Si und plötzlicher Abkühlung des Reaktionsproduktes (Methode des „kalten und warmen Rohres" von St. Claire-Deville) bildet sich Si_2Cl_6 (Troost und Hautefeuille, J. 1871. **1.** 271; J. pr. [2] **4.** 298; C. r. **73.** 563; A. ch. [5] **7.** 459).

Nach wiederholter fraktionirter Dest. ist Si_2Cl_6 eine farblose, sehr bewegliche Flüss., die an der Luft raucht. Sied. 146 bis 148°. Erstarrt bei —14° zu grossen, weissen Krystallblättchen, welche an die der Borsäure erinnern. SG. 1,58 bei 0°. D. berechnet 9,29, gefunden 9,7 im Oelbade bei 239,4°. Das Dissociationsbestreben des Körpers ist bei 350° noch gering. Bei einer T. von 440° scheidet sich nach 24 Stunden bereits viel Si ab. Bei 800° ist die Zersetzung vollständig. Bei 1000° (siehe die Darstellung) ist der Körper wieder beständig. Zersetzt sich mit H_2O, entwickelt mit NH_3 und KOH H, bildet mit H_2O von 0° Silicioxalsäure (C. Friedel, Troost und Hautefeuille l. c.); bildet mit NH_3 eine feste, weisse Masse, welche erst bei 100° Gas abgibt und sich mit H_2O langsam zersetzt. PH_3 wird von Si_2Cl_6 selbst bei —10° ziemlich lebhaft zu festem Phosphorwasserstoff reduzirt (A. Besson, B. **23**c. 274).

Siliciumdichlorid.

Siliciumchlorür, Perchlorsiliciäthylen.

Si_2Cl_4 (?).

Wird mit Si_2Cl_6 gemischt bei Einwirkung von $SiCl_4$ auf Si in der Weissglut erhalten, besonders dann, wenn gleichzeitig grössere Mengen von Oxychloriden gebildet werden. Bei der Zersetzung von Si_2Cl_6 bei 250, 350 oder 440° tritt es nicht auf. Flüss., Sied. und D. sind schwer zu bestimmen, da es kleine Mengen von Oxychloriden energisch zurückhält. Der Dampf entzündet sich bei Berührung mit der Luft bei einer unter der dunklen Rothglut liegenden T. Bei Gegenwart von NH_3 zersetzt es H_2O unter Entbindung einer weit grösseren Menge H als Si_2Cl_6. In Berührung mit H_2O von 0° liefert es ein „Oxydhydrat“, welches $KMnO_4$, CrO_3, $AuCl_3$ (unter Abscheidung von Au), SeO_2 (unter Abscheidung von Se) reduzirt. Dieses Oxydhydrat scheint starken Säuren gegenüber die Rolle einer Base zu spielen (Troost und Hautefeuille, J. **1871**. 271; J. pr. [2] **4**. 298; C. r. **73**. 563; A. ch. [5] **7**. 463).

Silicichloroform.

Siliciumchlorürchlorwasserstoff, Trichlorsilicimethan.

$SiHCl_3$; MG. 135,5; 100 Thle. enthalten 20,66 Si, 78,59 Cl.

Geschichtliches. An die Entdeckung dieser Verbindung knüpft sich die Darstellung aller den C-Verbindungen analog zusammengesetzten Si-Verbindungen, sowie überhaupt die Erkenntniss der Analogie zwischen Si und C. Wöhler und Buff erhielten $SiHCl_3$ 1857 bei Versuchen, SiH_4 ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes darzustellen (Wöhler und Buff, A. **104**. 94). Sie hielten das Produkt für Siliciumchlorürchlorwasserstoff und man kann in der That die Formel $SiHCl_3 = SiCl_2 + HCl$ setzen; doch gaben sie ihm die Formel $3SiCl_2 + 4HCl$, wodurch ihnen

die Analogie mit Chloroform verschlossen blieb. Wöhler legte jedoch dieser Formel nicht den Werth einer Thatsache bei (A. **104**. 94). Friedel und Ladenburg erkannten 1867 die Analogie dieser Verbindung mit $CHCl_3$ (A. **143**. 119).

Bildung. Bildet sich beim Ueberleiten von HCl über nicht bis zum sichtbaren Glühen erh. kryst. Si (Buff und Wöhler, J. **1857**. 168; A. **104**. 94; Friedel und Ladenburg, J. **67**. 199; C. r. **64**. 359; Bl. [2] **7**. 322; A. **143**. 118), über das aus Mg und SiO_2 leicht zu erhaltende amorphe Si (Gattermann, B. **22**. 190a), ebenso über mässig erw. Ferrosilicium (H. Warren, B. **22**. 657c; Ch. N. **60**. 158).

Darstellung. 1. Man schüttet kryst. Si in ein langes Glasrohr, worin man es der ganzen Länge nach ausbreitet, verbindet das eine Ende mit einem Entwickelungsapparat für trockenen HCl, das andere mit einem langschenkeligen U-Rohre, das mit einer Kältemischung von Eis und NaCl umgeben, und mit einem Gasleitungsrohr, dessen Mündung trichterförmig erweitert ist, versehen ist. Letztere taucht in ein grosses Gefäss mit H_2O von 0° (Wöhler und Buff, A. **104**. 94). Man erhält auf diese Weise eine nahezu theoretische Ausbeute an Chlorüren, die aber zum grösseren Theil aus gewöhnlichem $SiCl_4$ bestehen. Die Trennung der Verbindungen gelingt durch wiederholte fraktionirte Dest. Man erhält so ein zwischen 35 und 37° und ein zwischen 55 und 60° siedendes Produkt. Das letztere ist $SiCl_4$, das andere $SiHCl_3$ (Friedel und Ladenburg, A. **143**. 118). — 2. Aus dem Reduktionsprodukt von SiO_2- und Mg-Pulver, welchem zunächst der Gehalt an MgO durch verd. HCl entzogen wird. Dies ist nothwendig, weil bei direkter Behandlung des MgO-haltigen Rohproduktes in der Glühhitze mit HCl sich H_2O nach: $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ bilden und das entstehende $SiHCl_3$ zersetzen würde. Zur Entfernung von MgO lässt man die fein zerriebene Schmelze mehrere Stunden unter öfterem Umrühren mit verd. HCl (1 : 2) in Berührung. Es ist räthlich, die Schmelze in mehreren Portionen einzutragen, weil durch einen Gehalt von Siliciummagnesium sich SiH_4 bildet. Die so behandelte Schmelze wird filtr., mit H_2O bis zur Neutralität gewaschen, dann gut getrocknet. Hierauf wird die so vorbereitete Masse in eine Glasröhre eingefüllt und vor dem Einleiten des trockenen HCl zweckmässig im H-Strome schwach erw., um die letzten Spuren von H_2O zu entfernen. HCl wird aus konz. H_2SO_4 und geschmolzenem NH_4Cl dargestellt. Das entstehende $SiHCl_3$ wird in einer Kältemischung kondensirt. Das Produkt kann ohne Anwendung eines Kühlers rektifizirt werden, wenn man einen Fraktionskolben anwendet, dessen Kondensationsröhre eine Länge von 75 cm besitzt, und die Erwärmung durch Eintauchen in H_2O von 90° bewirkt. Wendet man hierzu ein kleines Krystallisirschälchen an, so kann man die Dest. so reguliren, dass Tropfen für Tropfen ohne jeden Verlust zwischen 35 und 40° übergeht, und bei nochmaliger Dest. daraus das reine $SiHCl_3$ vom Sied. 35 bis 37° erhalten wird (Gattermann, B. **22a**. 190).

Eigenschaften. Farblose Flüss., Sied. ca. 42°, SG. ca. 1,65. Leitet die Elektricität nicht (Wöhler und Buff l. c.). D. berechnet

4,69, gefunden nach der Methode von Gay-Lussac 4,64 (Friedel und Ladenburg l. c.). S. des reinen 35 bis 37° (Friedel und Ladenburg l. c.; Gattermann l. c.). Der Dampf ist so leicht entzündlich wie Ae.-Dampf und brennt mit schwach leuchtender grünlicher Flamme unter Bildung von HCl und SiO_2; explodirt, im Eudiometer mit O gemischt, durch den elektrischen Funken mit weissem Feuer. Zersetzt sich, durch ein glühendes Rohr geleitet, in amorphes Si, das sich als Spiegel abscheidet, unter Bildung von $SiCl_4$ und HCl; bildet, über schmelzendes Al geleitet, H, kryst. Si und Al_2Cl_6; zersetzt sich mit H_2O von 0° momentan und unter starker Erhitzung in HCl und Siliciameisensäureanhydrid, bildet unter Druck mit PH_3 feste, unbeständige Verbindungen (A. Besson, B. **24**c. 293), wird von Alk. und Ae. ohne Abscheidung von Oxyd absorbirt (Wöhler und Buff l. c.). Absoluter Alk. bildet Siliciorthoameisensäureäthyläther $SiH.(C_2H_5O)_3$. Bildet mit Cl bei gewöhnlicher T. HCl und $SiCl_4$ nach: $SiHCl_3 + Cl_2 = SiCl_4 + HCl$. Br wirkt bei gewöhnlicher T. nicht, wohl aber bei 100° ein (Friedel und Ladenburg l. c.). Na ist ohne Einwirkung.

Konstitution. In dem Silicichloroform sind die vier Affinitäten des Si-Atomes durch 3 Cl-Atome und 1 H-Atom ges. Es ist sonach diese Verbindung aufzufassen als SiH_4 (Silicimethan), worin 3 H-Atome durch Cl substituirt sind, wenn auch eine Bildung von $SiHCl_3$ aus SiH_4 und Cl durch direkte Substitution bisher nicht beobachtet worden ist.

Siliciumoxychloride.

Es ist nur die Verbindung Si_2OCl_6 mit Sicherheit bekannt.

Geschichtliches. Si_2OCl_6 wurde als erstes überhaupt bekannt gewordenes Oxychlorid des Si 1868 von Friedel und Ladenburg entdeckt. Troost und Hautefeuille ersannen hierauf eine allgemeine Methode zur Darstellung der Siliciumoxychloride und es gelang ihnen, eine Reihe derartiger Körper zu isoliren, deren endgültige Formeln noch nicht feststehen.

Bildung. 1. Siliciumoxychloride, bes. SiO_2Cl_6 bilden sich beim Durchleiten von $SiCl_4$ durch ein weissglühendes, leeres oder mit Feldspathstücken gefülltes Porzellanrohr, wobei der O des Silikates auf $SiCl_4$ oxydirend wirkt nach: $2SiCl_4 + K_2SiO_3 = 2KCl + SiO_2 + Si_2OCl_6$ (Friedel und Ladenburg, A. **147**. 361). Troost und Hautefeuille (J. pr. [2] **4**. 304) bestreiten diese Reaktion, aber wohl mit Unrecht, da Friedel und Ladenburg die Bildung von geschmolzenem NaCl, KCl etc. ausdrücklich als beobachtet hervorheben. — 2. Man leitet ein Gemenge von O und $SiCl_4$ bei Weissglut durch ein Rohr (Friedel und Ladenburg l. c.). — 3. Wenn man ein Gemenge von O und Siliciumoxychloriden durch ein Rohr bei Weissglut leitet, entstehen höher oxydirte Siliciumoxychloride (Troost und Hautefeuille, J. pr. [3] **4**. 305). — 4. Durch Einwirkung von freiem O auf $SiCl_4$ unter Mitwirkung des elektrischen Funkens (Troost und Hautefeuille l. c.). — 5. Bei Ueberhitzung einfacherer Oxychloride, indem man dieselben

durch ein glühendes Rohr dest., entstehen höher oxydirte Oxychloride und $SiCl_4$ (Troost und Hautefeuille, J. pr. [2] 5. 109). — 6. Sie bilden sich ferner am einfachsten und glattesten synthetisch aus den Elementen, durch Ueberleiten von Cl und O über kryst. Si, wobei die T. nicht über 800° steigen darf (Troost und Hautefeuille, J. **1881**. 202; Bl. [2] 35. 360).

Perchlorsilicimethyläther, Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 mit 19,64 Si, 74,73 Cl. Zur Darstellung dient ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Boden, welches $SiCl_4$ enthält. In der einen Durchbohrung wird ein Thermometer befestigt; in der anderen ein rechtwinkelig gebogenes Rohr, das mit einem Porzellanrohr in Verbindung steht. Letzteres wird in einem Windofen zu Weissglut erh. Das andere Ende des Porzellanrohres wird mit einem langen Glasrohr verbunden, das die entweichenden Dämpfe in ein Y-Rohr leitet, welches durch kaltes H_2O gekühlt wird, und von wo die kondensirte Flüss. in eine Stöpselflasche tropft. Die Operation ist mehrmals zu wiederholen. Farblose, an der Luft rauchende, äusserlich dem $SiCl_4$ ähnliche Flüss., zersetzt sich mit H_2O unter lebhafter HCl-Entwickelung und scheidet dabei, wenn wenig H_2O anwesend, SiO_2 ab. Sied. 137 bis 138°. Zerfällt an der Luft unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. D. berechnet 9,86, gefunden 10,05; mischt sich in allen Verhältnissen mit Alk., Ae., Chloroform, CCl_4, $SiCl_4$, CS_2. Bildet mit absolutem Alk. $Si_2O(OC_2H_5)_6$ nach: $Si_2OCl_6 + 6C_2H_5OH = Si_2O(OC_2H_5)_6 + 6HCl$; bildet mit $Zn(C_2H_5)_2$: $Si_2O(C_2H_5)_6$ nach: $Si_2OCl_6 + 3Zn(C_2H_5)_2 = Si_2O(C_2H_5)_6 + 3ZnCl_3$.

Konstitution. Durch das Verhalten gegen Alk. ist die Anwesenheit von O im Si_2OCl_6 bewiesen. Das entstehende $Si_2O(OC_2H_5)_6$ ist identisch mit dem Hexakieselsäureäther (aus $SiCl_4$ und wässerigem Alk.) (Friedel und Crafts, J. **1868**. 488; A. ch. [4] 9. 5). Der Körper, welcher durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ entsteht, ist identisch mit dem Siliciumtriäthyloxyd, welches man durch Einwirkung des gebromten oder zweifachgechlorten Siliciumäthyls auf KOH erhält: $Si(C_2H_5)_3OSi(C_2H_5)_3$ (Friedel und Crafts, A. **138**. 19). Aus diesen Reaktionen folgt die Konstitution $Cl_3Si—O—SiCl_3$ (Friedel und Ladenburg, A. **147**. 355). Denselben Körper haben Troost und Hautefeuille (J. pr. [2] **4**. 304) dargestellt.

Leitet man den Dampf von Si_2OCl_6 mit O durch ein glühendes Rohr (vergl. oben) oder ein Gemenge von Cl und O über Si, welches nicht über 800° heiss ist, so erhält man eine Reihe höher oxydirter Produkte, welche durch fraktionirte Dest. getrennt werden.

$\mathbf{Si_4O_3Cl_{10}}$, leicht bewegliche, bei 152 bis 154° siedende Flüss., D. bei 440° bestimmt, entspricht der gegebenen Formel.

$\mathbf{Si_4O_4Cl_8}$, farblose Flüss., Sied. 198 bis 202°. D. bei 440° berechnet 15,9, gefunden 15,5.

$\mathbf{Si_8O_{10}Cl_{12}}$, farblose, bei 300° siedende Flüss. D. bei 440° berechnet 28,2, gefunden 31,2.

$\mathbf{Si_2O_3Cl_2}$, Oel, welches unter 0° teigig wird und über 400° siedet. D. nicht bestimmbar.

$Si_4O_7Cl_2$, fest. S. höher als 440°, lösl. in den vorhergehenden Oxychloriden (Troost und Hautefeuille, J. pr. [2] **4**. 298; [2] **5**. 109; J. **1881**. 202).

Troost und Hautefeuille (J. pr. [2] **4**. 298) wollen ferner noch ein niedrigst siedendes Oxychlorid **Si_4OCl_{14}** beobachtet haben.

Nach der vorhandenen Literatur sind folgende Siliciumoxychloride bekannt oder vermuthet:

	Formel	Beobachter	Sied.
1	Si_4OCl_{14}	Troost und Hautefeuille	—
2	Si_2OCl_6	Friedel und Ladenburg Troost und Hautefeuille	136 bis 139°
3	$Si_4O_3Cl_{10}$	Troost und Hautefeuille	152 bis 154
4	$Si_4O_4Cl_8$	Troost und Hautefeuille	198 bis 202
5	$Si_8O_{10}Cl_{12}$	Troost und Hautefeuille	ca. 300
6	$Si_4O_6Cl_4$	Troost und Hautefeuille	ca. 400
7	$Si_4O_7Cl_2$	Troost und Hautefeuille	fest noch bei 440°

Troost und Hautefeuille haben aber bei ihren Untersuchungen noch die alten Atomgewichte zu Grunde gelegt und sie konstruiren die Reihe: 1. Si_4OCl_7; 2. $Si_4O_2Cl_6$; 3. $Si_4O_3Cl_5$; 4. $Si_4O_4Cl_4$; 5. $Si_4O_5Cl_3$; 6. $Si_4O_6Cl_2$; 7. Si_4O_7Cl; welche Reihe sie durch ihre Beobachtungen bestätigt zu finden glauben.

Dampfdichte und Konstitution der Verbindung 2 ist (s. o.) durch Friedel und Ladenburg vollkommen festgelegt, die Formel Si_2OCl_6 und die Konstitution $(SiCl_3)O(SiCl_3)$ sind erwiesen.

Von diesem Chlorid ausgehend, müsste durch allmähliche Substitution von Cl durch O folgende Reihe entstehen:

$$\begin{aligned} Cl_3{\equiv}Si{-}O\ {-}Si{\equiv}Cl_3 &= Si_2OCl_6 \\ Cl_2{=}Si{=}O_2{=}Si{=}Cl_2 &= Si_2O_2Cl_4 \\ Cl{-}\ Si{\equiv}O_3{\equiv}Si{-}Cl &= Si_2O_3Cl_2 \\ Si{\equiv}O_4{\equiv}Si &= Si_2O_4 \text{ (polymeres } SiO_2) \end{aligned}$$

Diesen Verbindungen entsprechen die Oxychloride 2, 4 und 6, während 1, 3, 5, 7 nicht in diese Konstitutionsreihe passen. Die Versuchsergebnisse von Troost und Hautefeuille sind aus diesen Gründen revisionsbedürftig. Schon Friedel bemerkt (Bl. [2] **16**. 244), dass die gegebenen Formeln nicht annehmbar seien.

Ausser der Entstehung von Oxychloriden durch Substitution von Cl durch O im $SiCl_4$ oder $SiCl_3{-}O{-}SiCl_3$ ist eine weitere Reihe von Oxychloriden vorauszusehen, welche durch Substitution von Cl durch das Radikal $—O—SiCl_3$ entstehen können. Es sind dies folgende Verbindungen:

$$\begin{array}{ccc} Si{-}O{-}Si & & \\ ||| \quad\ \ ||| & = & Si_2OCl_6 \\ Cl_3 \quad Cl_3 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} Si{-}O{-}Si{-}O{-}Si & & \\ ||| \qquad || \qquad ||| & = & Si_3O_2Cl_8 \\ Cl_3 \quad\ Cl_2 \quad\ Cl_3 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} Si- & O & -Si- & O & -Si- & O & -Si \\ ||| & & || & & || & & ||| \\ Cl_3 & & Cl_2 & & Cl_2 & & Cl_3 \end{array} = Si_4O_3Cl_{10}$$

$$\begin{array}{c} Si- \\ ||| \\ Cl_3 \end{array} \left(\begin{array}{c} O-Si- \\ || \\ Cl_2 \end{array} \right)_n \begin{array}{c} -O-Si \\ ||| \\ Cl_3 \end{array} = Si_{n+2}O_{n+1}Cl_{2n+6}$$

Das Bekanntwerden einer solchen Reihe von Oxychloriden würde einen Schlüssel zur Erkenntniss der Konstitution der Silikate abgeben, deren eine Reihe sich ebenfalls von dem allgemeinen Schema

$$\begin{array}{c} Si- \\ ||| \\ (OH)_3 \end{array} \left(\begin{array}{c} O-Si- \\ || \\ (OH)_2 \end{array} \right)_n \begin{array}{c} -O-Si \\ ||| \\ (OH)_3 \end{array} = Si_{n+2}O_{n+1}(OH)_{2n+6}$$

ableiten lässt.

Ob in den Siliciumchloriden von Troost und Hautefeuille bereits solche Oxychloride vorhanden sind, ist nicht festgestellt.

Silicium und Brom.

Von Verbindungen des Br mit Si sind bekannt: Siliciumtetrabromid $SiBr_4$ und Siliciumtribromid Si_2Br_6, ferner Silicibromoform $SiHBr_3$, Disiliciumwasserstoffpentabromid Si_2HBr_5 und die Chlorobromide $SiBr_3Cl$, $SiBr_2Cl_2$ und $SiBrCl_3$.

Siliciumtetrabromid.

Perbromsilicimethan.

$SiBr_4$; MG. 348; 100 Thle. enthalten 8,04 Si, 91,96 Br.

Geschichtliches. Wurde von Serullas 1831 dargestellt.

Bildung. Bildet sich aus den Elementen in der Glühhitze (Gattermann, B. 22. 189a.); nach der Methode von Oerstedt durch Ueberleiten bei Rothglut von Br über Kügelchen aus SiO_2, Kienruss und Oel geformt (Serullas, P. A. **24.** 341); aus $SiCl_4$ mit CBr_4 nach: $SiCl_4 + CBr_4 = SiBr_4 + CCl_4$ (Gustavson, J. **1874.** 48).

Darstellung. 1. Man mischt aus auf nassem Wege bereitetem und getrocknetem SiO_2 mit Kienruss und Oel einen gleichförmigen Teig, den man in einem Tiegel verkohlt. Den Rückstand schüttet man zerstückelt in eine Porzellanröhre, welche an dem einen Ende mit einer mit Br gefüllten Retorte in Verbindung steht, an dem andern mit einer Vorlage, welche durch Eis gekühlt wird und deren Tubulus eine Gasableitungsröhre trägt. Endlich bringt man die Porzellanröhre ins Glühen und verflüchtigt langsam das Br durch Erwärmen. Das entstandene Produkt wird zur Entfernung von überschüssigem Br mit Hg

geschüttelt und rektifizirt (Serullas, P. A. **24.** 341). — Man lässt auf das Reaktionsprodukt zwischen SiO_2 und Mg (siehe unter Si) Br-Dämpfe wirken und verbindet zu diesem Zwecke das eine Ende einer Glasröhre, in welche das Reaktionsprodukt gebracht wird, mit einer kleinen tubulirten Retorte oder einem Fraktionskolben, welche man mit Hülfe von Asbestschnur in jene einsetzt. Nachdem die Glasröhre auf dem Verbrennungsofen angewärmt ist, lässt man Br-Dämpfe eintreten. Man erreicht dies in der Weise, dass man mit Hülfe eines Tropftrichters in die auf ca. 100° erw. Retorte, oder in den Fraktionskolben Br tropfen lässt, welches dann sofort verdampft. In der Vorlage, welche nur mit H_2O gekühlt zu werden braucht, sammelt sich eine braunrothe Flüss., welche man rektifizirt, dann mit Hg schüttelt und wieder dest. (Gattermann, B. **22.** 189a). — Mit Umgehung der Br-Dämpfe lässt sich $SiBr_4$ nach der Methode der Darstellung von $SiHBr_3$ (s. d.) erhalten. Man befreit das Reaktionsprodukt zwischen SiO_2 und Mg (siehe Si) von MgO durch Behandeln mit HCl und lässt im Verbrennungsrohr trockenen HBr darauf einwirken. Neben $SiHBr_3$ bildet sich $SiBr_4$, das man durch Rektifikation vom $SiHBr_3$ (Sied. 115 bis 117°) trennt. Es ist zu beachten, dass $SiHBr_3$ an der Luft selbstentzündlich ist (Gattermann l. c.).

Eigenschaften. Farblose Flüss., welche an der Luft dicke, weisse Dämpfe ausstösst. Sied. 148 bis 150° (Serullas l. c.), 153 bis 154° (Gattermann l. c.), 153,36° bei 762,5 mm (Pierre, A. **64.** 171). Erstarrt bei —12 bis —15° (Serullas l. c.), bei —12 bis —13° zu weissen, undurchsichtigen, perlmutterartigen Schuppen, welche etwa 8% dichter sind, als die Flüss., und daher in derselben untersinken (Pierre l. c.).

SG. der Flüss. bei 0° 2,8128 (Pierre l. c.), 2,82 (Reynolds, J. **1887.** 452). Die Ausdehnung zwischen 8 und 149° wird durch folgende Formel dargestellt: $V = 1 + 0{,}000952572t + 0{,}0000007567t^2 + 0{,}000000000292t^3$. Die Regelmässigkeit in der Ausdehnung von $SiBr_4$ ist sehr auffallend (Pierre l. c.).

Färbt sich an der Luft oder in schlecht verschlossenen Röhren gelb unter Abscheidung von SiO_2 in Flocken (Pierre l. c.); sinkt in konz. H_2SO_4 unter und zerfällt darin erst nach mehreren Tagen in SiO_2 und Br, letzteres durch Zersetzung von HBr durch H_2SO_4 entstanden (Serullas l. c.); wird von H_2O rasch und unter starker Erhitzung zersetzt. Reagirt heftig schon bei ganz geringer Erwärmung und unter Detonation mit K (während $SiCl_4$ sich über K dest. lässt) (Serullas l. c.). Verwandelt sich wie $SiCl_4$ beim Erwärmen mit PbO in $PbBr_2$ und $PbSiO_3$, aber nur theilweise (Friedel und Ladenburg, A. **147.** 362), bildet mit NH_3 $SiBr_4 . 7NH_3$, farblos, amorph, zersetzt H_2O (A. Besson, B. **23.** 170c; Ch. C. 1890. **1.** 573), vereinigt sich mit PH_3 (Besson l. c.). Mit überschüssigem Anilin in Benzollsg. entsteht Siliciumtetraphenylamid $Si(NH . C_6H_5)_4$, Kryst. S. 136 bis 137°. Verbindet sich bei Gegenwart von Benzol mit Thiocarbamid (Sulfoharnstoff) zu $SiBr_4 . 8CSN_2H_4$, einer amorphen, spröden, in Benzol, Chloroform, CS_2 unlösl. Verbindung, die von H_2O und Alk., von letzterem unter Bildung von Tetrathiocarbamidammoniumbromid $(CSN_2H_4)_4 . NH_4Br$ zersetzt wird. Allyl-, Phenyl- und Diphenylcarbamid geben analoge Verbindungen (J. E. Reynolds, J. 1887. **2.** 1916; Soc. **51.** 202).

Siliciumtribromid.

Perbromsiliciäthan, Siliciumhexabromid, Siliciumsesquibromid.

Si_2Br_6; MG. 535,16; 100 Thle. enthalten 10,58 Si, 89,42 Br.

Si_2Br_6 wird durch Einwirkung von Br auf in CS_2 gelöstes Si_2J_6 (s. d.) erhalten, wobei sich J sofort abscheidet. Wenn man auf 1 Mol. Si_2J_6 3 Mol. Br anwendet, das ausgeschiedene J zuerst durch Abgiessen der Lsg. und dann durch Behandeln derselben mit Hg entfernt, so erhält man nach dem Filtriren unter Abschluss von Feuchtigkeit und Dest. des CS_2 einen weissen, blätterig-kryst. Niederschlag. Da dieser noch etwas J enthält, wird er nochmals in derselben Weise behandelt und kryst. dann anscheinend in rhombischen Tafeln, welche die optischen Charaktere zweiachsiger Kryst. zeigen. Das so gewonnene Si_2Br_6 ist daher mit Si_2J_6 isomorph. Siedet ungefähr bei 240°. Bildet mit H_2O eine weisse Masse, die sich durch KOH unter H-Entwickelung zerlegt, also offenbar $Si_2(OH)_6$ ist (Friedel und Ladenburg 1871, A. **203**. 253).

Silicibromoform.

Tribromsilicimethan, Siliciumbromürbromwasserstoff.

$SiHBr_3$; MG. 268,58; 100 Thle. enthalten 10,53 Si, 0,37 H, 89,09 Br.

Wurde von Buff und Wöhler 1857 entdeckt und von Gattermann 1889 näher untersucht.

Bildet sich wie Silicichloroform beim Ueberleiten von HBr über nicht bis zum sichtbaren Glühen erh. kryst. Si (Buff und Wöhler, J. **1857**. 169; A. **104**. 99) oder über das durch Reduktion von Quarz mit Mg entstehende amorphe Si (Gattermann, B. **22**. 193a). Aus trockenem HBr und kryst. Si bildet sich neben viel $SiBr_4$ höchstens 5% $SiHBr_3$ (A. Besson, B. **24**. 293). Wird durch wiederholte Dest. von $SiBr_4$ getrennt.

Farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüss. Sied. 115 bis 117°, SG. 2,7 bei Zimmer-T. (Gattermann l. c.). S. 109 bis 111°, erstarrt noch nicht bei —60° (A. Besson, B. **24**. 293). Zersetzt H_2O unter Bildung von Siliciameisensäureanhydrid (Gattermann l. c.), gibt unter Druck eine feste, unbeständige Verbindung mit PH_3 (A. Besson l. c.), wird durch J bei 200 bis 250° in $SiJBr_3$ verwandelt, indem zugleich andere Substitutionsprodukte entstehen (A. Besson, B. **24**. 694c).

Disiliciumwasserstoffpentabromid Si_2HBr_5 bildet sich beim Einleiten von SiH_4 in Br. Farbloser, bei 89° schmelzender, beim Erstarren in schönen, langen Nadeln kryst. Körper, der bei Ausschluss der Luft bei 230° unverändert destillirbar ist (R. Mahn, J. **1869**. 248; Jen. Zeitschr. 5. 158).

Siliciumchlorobromide. In dem Siliciumtetrachlorid können die Cl-Atome partiell durch Br substituirt werden, so dass folgende Uebergangsreihe von $SiBr_4$ nach $SiCl_4$ entsteht: $SiBr_4$, $SiBr_3Cl$, $SiBr_2Cl_2$, $SiBrCl_3$, $SiCl_4$. Diese Verbindungen sind sämmtlich bekannt.

Siliciumtribrommonochlorid $SiBr_3Cl$; MG. 302,95; 100 Thle. enthalten 9,34 Si, 78,98 Br, 11,68 Cl; bildet sich neben $SiBr_4$ bei Einwirkung von chlorhaltigen Br-Dämpfen auf eine im Windofen erh. Mischung von SiO_2 und C (J. R. Reynolds, J. **1887**. 450; B. **20**. 502c; Soc. **1887**. 590). Man leitet durch ein auf Rothglut erh. Porzellanrohr mit $SiCl_4$-Dämpfen beladenen HBr. Die Operation muss öfters wiederholt werden (A. Besson, Ch. C. 1891. **1**. 959). Behufs Reinigung wird das Rohprodukt mit Hg geschüttelt und wiederholt rektifizirt (Reynolds, Besson). Bei Anwesenheit anderer Chlorobromide, speziell $SiBr_2Cl_2$, wie solche nach der Methode von Besson entstehen, ist es nicht möglich, die Produkte durch fraktionirte Dest. zu trennen. Man lässt die bei 120 bis 130° übergehende Flüss. bei —60° erstarren und erhält so das reine Siliciumtribrommonochlorid in dem gefrorenen Antheil, während $SiCl_2Br_2$ bei dieser T. noch flüss. ist (Besson).

Farblose, an der Luft rauchende Flüss. vom Sied. 140 bis 144° (Reynolds), 126 bis 128° (Besson); erstarrt bei —14° noch nicht (Reynolds). Bei —50° bewirkt eine leichte Erschütterung die Erstarrung, wobei das Thermometer auf —39° steigt. S. —39° (Besson); SG. 2,432 (Reynolds); D. berechnet 10,47, gefunden 10,43 (Reynolds).

Siliciumdibromdichlorid $SiBr_2Cl_2$; MG. 258,56; 100 Thle. enthalten 10,94 Si, 27,36 Cl, 61,70 Br; bildet sich neben dem Monobromtrichlorid beim Behandeln von Siliciumchlorhydrosulfid (s. d.) mit Br unter Entwickelung von HBr und Bromschwefel, oder beim Behandeln von Silicichloroform im zugeschmolzenen Rohr bei 100° unter HBr-Entwickelung, namentlich wenn die T. des Rohres etwas höher als 100° gehalten wird (Friedel und Ladenburg, J. **1867**. 554; A. **145**. 187); ferner durch Einwirkung von HBr auf $SiCl_4$ im glühenden Rohr neben $SiBrCl_3$ und $SiBr_3Cl$ (A. Besson, Ch. C. 1891. **1**. 959). Zur Reinigung lässt man das Gemisch der Chlorobromide bei —60° ausfrieren, wobei $SiBr_3Cl$ niederfällt. Die Mutterlauge enthält dann die beiden anderen Chlorobromide (Besson).

Farblose, an der Luft rauchende Flüss. Sied. 100° (Friedel und Ladenburg), 103 bis 105° (Besson). Erstarrt bei —60° noch nicht (Besson). Zersetzt sich mit H_2O (Friedel und Ladenburg), bildet mit NH_3 amorphes, durch H_2O zerlegbares $SiBr_2Cl_2.5NH_3$ (Besson).

Siliciummonobromtrichlorid $SiBrCl_3$; MG. 214,17; 100 Thle. enthalten 13,21 Si, 37,24 Br, 49,54 Cl; bildet sich beim Behandeln von Siliciumchlorhydrosulfid (s. d.) mit Br unter Entwickelung von HBr und Bromschwefel neben $SiBr_2Cl_2$ oder beim Erwärmen von Silicichloroform mit Br im zugeschmolzenen Rohr auf 100° unter HBr-Entwickelung, ebenfalls neben $SiBr_2Cl_2$ (Friedel und Ladenburg, J. **1867**. 554; A. **145**. 187); ferner als erstes Einwirkungsprodukt beim Durchleiten eines Gemenges von HBr und $SiCl_4$ durch ein glühendes Rohr (A. Besson, Ch. C. 1891. **1**. 959; C. r. **112**. 788).

Farblose, an der Luft rauchende Flüss. vom Sied. 80° (Friedel und Ladenburg; Besson); zersetzt sich mit H_2O (Friedel und Ladenburg); bildet mit NH_3 festes, weisses, amorphes, durch H_2O zersetzbares $2SiBrCl_3.11NH_3$ (Besson).

Silicium und Jod.

Es sind bekannt die Verbindungen Siliciumtetrajodid SiJ_4, Siliciumtrijodid Si_2J_6 und Siliciumdijodid Si_2J_4, ferner Silicijodoform $SiHJ_3$ und mehrere Chloro- und Bromojodide.

Siliciumtetrajodid, Perjodsilicimethan SiJ_4; MG. 534,46; 100 Thle. enthalten 5,30 Si, 94,70 J; wurde 1868 von C. Friedel entdeckt. Bildet sich und wird dargestellt, indem man J-Dampf in einem Strome von trockenem CO_2 durch ein langes, zum grösseren Theil mit Si gefülltes und zur Rothglut erh. Porzellan- oder Glasrohr leitet. SiJ_4 kondensirt sich in dem kalten Theile des Rohres. Man löst es, da es J beigemengt enthält, in CS_2 und schüttelt die Lsg. mit Hg (C. Friedel, J. **1868**. 210; C. r. **67**. 98; A. **149**. 96). Man bringt das Reaktionsprodukt zwischen Mg und SiO_2 in ein Rohr und führt mittelst eines CO_2-Stromes J-Dampf bei Rothglut darüber. In den kälteren Theilen des Rohres kondensirt sich SiJ_4, welches mit Hg gereinigt wird. Nach dem Verdunsten von CS_2 bei möglichst niedriger T. im CO_2-Strome hinterbleibt das Jodid in Form von Kryst. (Gattermann, B. **22**. 190a).

Farblose, durchsichtige, reguläre Octaëder, isomorph mit CJ_4 (Friedel), zersetzt sich sehr bald unter J-Abscheidung und Verflüssigung (Gattermann). S. 120,5, Sied. 290°; dest. ohne Zersetzung im CO_2-Strome (Friedel). Bildungswärme pro Mol. 58000 cal. (Berthelot); D. berechnet 18,56, gefunden 19,12 bei 360°. Lösl. in CS_2 (1 Thl. CS_2 löst bei 27° 2,2 Thle. SiJ_4) (Friedel). Der Dampf des Tetrajodids verbrennt an der Luft mit rother Flamme und unter Entwickelung von J-Dämpfen. Zersetzt H_2O und Alk. nach: $SiJ_4 + 2C_2H_6O = SiO_2 + 2C_2H_5J + 2HJ$ (Friedel). Verwandelt sich mit Ae. bei 100° in Kieselsäureäther nach: $SiJ_4 + 4(C_2H_5)_2O = 4C_2H_5J + Si(OC_2H_5)_4$; durch Alk. gelingt diese Reaktion nicht (Friedel, B. **5**. 327).

Siliciumtrijodid, Siliciumsesquijodid, Perjodsiliciäthan Si_2J_6; MG. 818; 100 Thle. enthalten 6,84 Si, 93,15 J (C. Friedel und A. Ladenburg 1869); bildet sich beim Erhitzen von SiJ_4 mit fein vertheiltem, trockenem Ag auf 290 bis 300°. Man löst unverändertes SiJ_4 durch wenig kalten CS_2 und kryst. aus viel CS_2 durch Erwärmen um.

Farblose, hexagonale, doppelbrechende Prismen oder Rhomboëder, die sich beim Schmelzen unter gewöhnlichem Druck zersetzen. S. im Vakuum ca. 250°; lässt sich weder unter gewöhnlichem Druck noch im Vakuum dest., 1 Thl. CS_2 löst 0,26 Thle. bei 27°, 10 Thle. CS_2 lösen 1,9 Thle. bei 19°. Zersetzt sich mit H_2O, entwickelt mit Kalilauge quantitativ H nach: $Si_2J_6 + 4H_2O = 2SiO_2 + 6HJ + H_2$; bildet beim Erhitzen für sich SiJ_4 und Si_2J_4, mit H_2O von 0° Silicioxalsäure, mit

Zinkäthyl Siliciumhexäthyl, in Berührung mit Luft wahrscheinlich Silicioxalsäureäthyläther (C. Friedel und A. Ladenburg, J. **1869**. 249; C. r. **68**. 920; Bl. [2] **12**. 92; A. **203**. 244).

Siliciumdijodid, Siliciumjodür, Perjodsiliciäthylen Si_2J_4; MG. 562,76; 100 Thle. enthalten 10,06 Si, 89,94 J (C. Friedel und A. Ladenburg 1869); bildet sich bei der trockenen Dest. von Si_2J_6, welches hierbei in SiJ_4 und Si_2J_4 zerfällt. Orangerothe, in CS_2, C_6H_6, $CHCl_3$ und $SiCl_4$ unlösl. Verbindung, zersetzt H_2O, entwickelt mit Kalilauge H (C. Friedel und A. Ladenburg, J. **1869**. 249; C. r. **68**. 920; Bl. [2] **12**. 92; A. **203**. 247).

Silicijodoform, Siliciumjodürwasserstoff $SiHJ_3$; MG. 408,92; 100 Thle. enthalten 6,92 Si, 0,25 H, 92,83 J; wurde von Buff und Wöhler 1857 entdeckt. Es entsteht beim Ueberleiten von HJ über noch nicht bis zum sichtbaren Glühen erh. kryst. Si, neben viel SiJ_4. Etwas reichlicher ist die Ausbeute, wenn mit H verd. HJ angewendet wird. Man erhält dann eine feste, leicht schmelzbare Reaktionsmasse, welche sich in CS_2 mit blutrother Farbe löst und daraus in dunkelrothen Kryst. auskryst. Sie ist ein Gemisch von SiJ_4 mit $SiHJ_3$, welch letzteres durch Dekantiren und Abdestilliren des flüss. Antheiles als farblose, stark lichtbrechende Flüss. erhalten wird. Sied. 220°; SG. 3,362 bei 0°, 3,314 bei 20°. Zersetzt H_2O unter Bildung von Siliciameisensäureanhydrid, entwickelt mit Kalilauge H (Buff und Wöhler, J. **1857**. 169; A. **104**. 99; C. Friedel, J. **1868**. 211; A. **149**. 96; C. r. **67**. 98; Mahn, J. **1869**. 248; Jen. Z. **5**. 163).

Siliciumchlorojodide. SiJ_3Cl, SiJ_2Cl_2 und $SiJCl_3$ bilden sich mit einander gemengt, wenn HJ mit $SiCl_4$-Dampf durch eine Glasröhre bei Rothglut geleitet wird, oder wenn man über annähernd rothglühendes kryst. Si Chlorjod, JCl dest.

Siliciummonojodtrichlorid $SiJCl_3$; MG. 206,95; 100 Thle. enthalten 10,85 Si, 48,49 J, 40,66 Cl; bildet sich auch durch Einwirkung von HJ auf Silicichloroform bei 200 bis 250°. Sied. 113 bis 114°.

Siliciumdijoddichlorid SiJ_2Cl_2; MG. 352,12; 100 Thle. enthalten 8,04 Si, 20,09 Cl, 71,87 J. Farblose Flüss., Sied. 172°.

Siliciumtrijodmonochlorid SiJ_3Cl; MG. 443,29; 100 Thle. enthalten 6,38 Si, 7,98 Cl, 85,64 J; fest. S. +2°, Sied. 234 bis 237°, färbt sich schnell an der Luft (A. Besson, B. **24**. 592; C. r. **112**. 1314).

Die den Aethylenverbindungen entsprechenden Chlorojodide:

Si_2JCl_3, Sied. 113 bis 114°;

$Si_2J_2Cl_2$, Sied. 172°;

Si_2J_3Cl, Sied. 234 bis 237°

werden erhalten bei der Dest. von ClJ über kryst. Si bei Rothglut (Besson, Ch. C. 1891. **2**. 246; C. r. **112**. 1314).

Siliciumbromjodide. Siliciumtrijodmonobromid SiJ_3Br; MG. 487,68; 100 Thle. enthalten 5,80 Si, 77,84 J, 16,36 Br; fester Körper, S. 53°, S. 255° (A. Besson, B. **24**. 694; C. r. **112**. 1147).

Siliciumdijoddibromid SiJ_2Br_2; MG. 440,90; 100 Thle. enthalten 6,42 Si, 36,18 Br, 57,40 J; bildet sich beim Ueberleiten von Bromjod, für sich oder im H-Strome, über kryst. Si bei Rothglut neben $SiBr_4$, SiJ_4 und anderen Bromojodiden des Si; ebenso aus J, $SiBr_4$ und Si.

Fest, S. ca. 38°, Sied. 230 bis 231°; färbt sich am Lichte, gibt mit NH_3 eine weisse, durch H_2O zersetzliche Verbindung (A. Besson, B. 24. 694; C. r. 112. 1147).

Siliciummonojodtribromid $SiJBr_3$; MG. 394,12; 100 Thle. enthalten 7,18 Si, 60,71 Br, 32,11 J; entsteht bei der Einwirkung der berechneten Menge Br auf eine Lsg. von SiJ_4 in CS_2 neben $SiBr_4$ unter Abscheidung von J. Man entfernt durch Schütteln mit Hg die letzten Spuren J (C. Friedel, B. 1869. 250). Es bildet sich aus $SiHBr_3$ durch J bei 200 bis 250° neben anderen Substitutionsprodukten (A. Besson, B. 24. 3, 694; C. r. 112. 1447); bildet sich durch Einwirkung von trockenem HJ auf $SiBr_4$ bei Rothglut (A. Besson l. c.); neben $SiBr_4$ und SiJ_4 durch Einwirkung von BrJ für sich, oder im H-Strome, oder wenn man eine Lsg. von J in $SiBr_4$ über kryst. Si bei Rothglut leitet (A. Besson l. c.). Farblose Flüss. Sied. 200° (Friedel), S. 192° (Besson); färbt sich am Lichte, gibt mit NH_3 eine weisse, durch H_2O zersetzliche Verbindung (Besson).

Alle Siliciumbromojodide färben sich an der Luft schnell und liefern mit trockenem NH_3 feste, weisse, durch H_2O zersetzliche Verbindungen (Besson, Ch. C. 1891. 2. 246; C. r. 112. 1447).

Silicium und Fluor.

Mit Sicherheit ist nur das gasförmige $SiFl_4$ bekannt. Für die Existenz niederer Fluoride sind zwar Anzeichen vorhanden, doch sind keine Verbindungen isolirt. $SiFl_4$ verbindet sich mit HFl zu H_2SiFl_6, der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Siliciumtetrafluorid.

Perfluorsilicimethan.

$SiFl_4$; MG. 104; 100 Thle. enthalten 26,92 Si, 73,08 Fl.

War schon Scheele (Opusc. II. 67) 1771 bekannt und wurde von Gay-Lussac und Thénard 1809 (Gilb. 32. 1) und besonders von Berzelius näher untersucht. Wie schon (siehe Si) erwähnt, lag die Schwierigkeit, die Natur dieses Gases zu erkennen, darin, es von HFl und dann wieder in wässeriger Lsg. von H_2SiFl_6 zu unterscheiden.

Bildung. $SiFl_4$ bildet sich beim Zusammenbringen von HFl und SiO_2 von HFl mit Silikaten oder eines Fl-Metalles mit SiO_2 (oder Silikaten) und konz. H_2SO_4; ferner beim Glühen von Flussspath mit SiO_2 oder Thon und Kohle neben CO (Tessié du Motay; Hofmann, Ber. Braunschweig 1875. 1. 316). Fluorbor erzeugt beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr sehr rasch $SiFl_4$ (Troost und Hautefeuille). Auf der Bildung von $SiFl_4$ beruht das Aetzen des Glases durch HFl.

Darstellung. Man erw. ein Gemenge von 1 Thl. feinem, trockenem Sand oder Glaspulver und 1 Thl. Flussspathpulver mit

6 Thln. konz. H_2SO_4. Ausgezeichnet eignet sich, namentlich auch zur Gewinnung eines nützlichen Nebenproduktes, der Lepidolith wegen seiner Reinheit, leichten Pulverisirbarkeit und der Leichtigkeit, mit der die Mischung $SiFl_4$ entwickelt. Auch sehr fein gepulverter Beryll ist verwendbar. Als Entwickelungapparat benutzt man einen gusseisernen Topf von 1 bis 3 l Inhalt, auf dessen Mündung ein luftdicht schliessender Glastrichter gestülpt ist (F. Stolba, J. **1870**. 296; D. **197**. 336), oder eine starkwandige Flasche, die man in einem eisernen Topf in in Sand einbettet. Um $SiFl_4$ rein zu gewinnen, muss es über Hg in trockenen Gefässen aufgefangen werden, weil es von H_2O zersetzt wird.

Eigenschaften. Farbloses, an der Luft rauchendes Gas von erstickendem Geruch; verdichtet sich bei —105,5° unter 9 Atm. Druck zu einer farblosen Flüss. (Faraday, B. J. **26**. 34; A. **56**. 152), erstarrt bei —102° in einer Glasröhre zu einer weissen, amorphen Masse, welche bei Erhöhung der T. langsam verdampft, ohne eine Flüss. zu bilden (Olszewsky, M. 5. 127); SG. 3,5735 (J. Davy, Phil. Trans. **1812**. 352), 3,6 (Dumas), 4,17 (Dalton), berechnet 3,619; zersetzt H_2O unter Bildung von Kieselsäure und Kieselflusssäure (Berzelius, B. J. **4**. 90; P. A. **1**. 169; Gilb. **36**. 89). Aehnlich verhält sich Alk. (W. Knop, J. **1858**. 146; Ch. C. **1858**. 388, 404; J. pr. **74**. 41; Knop und Wolf, J. **1861**. 207; Ch. C. **1861**. 899). In der Hitze ist das Gas beständig, auch der Induktionsfunke zersetzt es nur sehr wenig (Berthelot, B. 9. 1032; Seguin, J. **1862**. 33; C. r. **54**. 933; A. W. Hofmann, J. **1860**. 31; A. **113**. 149; Troost und Hautefeuille, J. **1871**. 268; C. r. **43**. 443). Der in $SiFl_4$ überschlagende elektrische Funke zeigt eine blaue, dem Fl angehörige Spectrallinie (Seguin, C. r. **54**. 933; J. **1862**. 33), der elektrische Flammenbogen zerstört es unter Absatz von Si (Troost und Hautefeuille l. c.). Mit glühenden Metallen bildet es Si-Metalle. So wirken K, Na, Al, Fe (Gay-Lussac und Thénard, A. ch. **69**. 204; N. Gehl. **8**. 485; Gilb. **32**. 1; Berzelius l. c.; H. Deville, A. ch. [3] **49**. 76). Metalloxyde zersetzen es in der Glühhitze (J. Davy l. c.; Troost und Hautefeuille l. c.). Trockene, alkalische Erden und schwere Metalloxyde absorbiren $SiFl_4$ unter Wärmeentwickelung zum Theil unter Feuererscheinung, wie es scheint, ein Gemisch von SiO_2 und Fl-Metall bildend. Erh. Baryt verschluckt das Gas unter Feuererscheinung im Verhältniss von 16,75 Thln. $SiFl_4$ auf 100 Thle. BaO (Dumas). Gebrannter Kalk erglüht in dem Gase und bildet ohne Entwickelung von O eine in H_2O unlösl. Masse, welche durch HCl langsam in sich lösendes $CaFl_2$ und zurückbleibende gallertartige Kieselsäure zersetzt wird und mit H_2SO_4 unter Entwickelung von $SiFl_4$ 123,7% Gips liefert. Bei Gegenwart von H_2O ist bei dieser Reaktion Erhitzen nothwendig, auch CO_2 verhindert die Wirkung (Gmelin-Kraut II. **1**. 770). MgO absorbirt $SiFl_4$ ohne Erglühen, MnO, Sb_2O_3, HgO, Fe_2O_3 absorbiren ebenfalls etwas $SiFl_4$ (J. Davy), Glas wird schon bei gewöhnlicher T. sehr schwach angegriffen (H. Rose, P. A. **80**. 406; J. **1850**. 594). Trockene, kohlensaure Alkalien und borsaure Salze wirken in der Kälte nicht ein (Berzelius). C, P, S, J, $CaCl_2$, $KClO_3$, Zn wirken beim Glühen oder Schmelzen in $SiFl_4$ nicht ein (J. Davy). H_2S wirkt auch bei höherer T. nicht zersetzend (Schiff und Bechi, Spl. **4**. 33). Das Gas greift das Metall und Oel der Pumpen nicht

an (Faraday). Beim Durchschlagen eines starken Induktionsfunkenstromes bei Anwendung von Si-Spitzen, sowie bei Zersetzung mit Al bildet sich wahrscheinlich ein Tri- oder Difluorid des Si, ebenso beim Ueberleiten des Gases über glühendes Si (Troost und Hautefeuille l. c.; H. Deville l. c.). Krsyt., nicht aber trockene Borsäure absorbirt $SiFl_4$ langsam unter Aufschwellen zu einem weissen, nicht rauchenden Pulver, indem 100 Thle. Borsäure-Kryst. 129,02 Thle. $SiFl_4$ aufnehmen (Berzelius). Das Pulver nimmt anfangs kein H_2O auf, tritt aber dann an dasselbe Fluorborsäure und ein Viertel SiO_2 ab, während der ungelöste Antheil beim Glühen stechende Dämpfe entwickelt, also kein reines Kieselsäurehydrat ist (Berzelius). Konz. wässerige HFl absorbirt $SiFl_4$ zu H_2SiFl_6 (Kessler); NO, NO_2, N_2O_3, HNO_3 bilden Verbindungen. HNO_3 absorbirt es reichlich zu einer rauchenden Flüss., aus der weder H_2O noch Kalilauge Kieselsäure fällen (Kuhlmann, A. **39.** 319; A. ch. **77.** 116). Trockenes NH_3 bildet Fluorsiliciumammoniak; auch Ammoniumkarbonat wird bei Sublimations-T. von $SiFl_4$ zersetzt (J. Davy). $SiFl_4$ verbindet sich mit PH_3 erst unter starkem Druck und bildet bei -22^0 und 50 Atm. glänzende Kryst. (A. Besson, B. **23.** 142c). H wirkt bei Rothglut reduzirend, wenn zugleich Fe oder Pt zugegen sind, welche schmelzbare Fl-Metalle bilden (Frémy, A. ch. [3] **47.** 17). Aceton vereinigt sich mit $SiFl_4$, ohne dass aus dem Reaktionsprodukt wohldefinirte Verbindungen erhalten werden konnten (Norton und Westenhoff, Am. **10.** 209; B. **23.** 570c). Anilin liefert Trianilindisilicotetrafluorid $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$, welches durch NH_3 in $(NH_3)_4(SiFl_4)_2$ übergeht. Wird Anilindampf in $SiFl_4$ eingeleitet, so bildet sich ein weisses Pulver von Dianilinsilicotetrafluorid, welches sich unter Abspaltung von Anilin spontan in die Trianilinverbindung verwandelt. Mit diesen analog zusammengesetzten Verbindungen entstehen mit Ortho- und Paratoluidin, Monochloranilin, Parabromanilin, Diphenylamin, Dimethylanilin, Chinolin, Dimethylamin (Corney und Jackson, Am. **10.** 165; B. **21.** 613c). Es lassen sich ferner Kombinationen mit Nitrosodimethylanilin darstellen: Trinitrosodimethylanilindisilicotetrafluorid, citronengelbes, amorphes Pulver; mit Pyridin: Dipyridinsilicotetrafluorid, weisses, amorphes Pulver, welches sich in Tripyridindisilicotetrafluorid verwandelt (Corney und Smith, Am. **10.** 294; B. **21.** 893c).

$SiFl_4$ bildet mit HFl eine komplexe Säure, in welcher, wie in den meisten komplexen Halogensäuren, sechs Halogen-At. vorhanden sind: die Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6. Ausserdem existiren einige weniger genau untersuchte Verbindungen, das sogen. Siliciumfluorhydrin und der „Kieselfluoralkohol“.

Siliciumfluorüre.

Entstehung und Bildung aus $SiFl_4$ vergl. daselbst. Nach Deville (A. ch. [3] **49.** 76) eine flüchtige Flüss., nach Troost und Hautefeuille (l. c.; ferner A. ch. [5] **7.** 464) ein flüchtiger, staubförmiger Körper, der NH_3 und KOH unter Entwickelung von H zersetzt und mit H_2O von 0^0 eine stark reduzirende Substanz (Silicioxalsäure?) bildet.

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Siliciumfluorwasserstoff, Fluorsiliciumwasserstoff, Kieselflusssäure.

H_2SiFl_6.

Geschichtliches. Diese Säure wurde ursprünglich für eine blosse wässerige Lsg. von $SiFl_4$ (welches man selbst für eine Säure hielt) angesehen. Berzelius ermittelte 1824 (P. A. 1. 172) die Menge Si, die beim Einleiten von $SiFl_4$ in H_2O als H_2SiFl_6 gelöst bleibt, sowie die Zusammensetzung von H_2SiFl_6 quantitativ. Diese, sowie die Untersuchungen von Davy 1813 über die HCl und die Aufstellung der Theorie der Wasserstoffsäuren brachten Klarheit über die Natur der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Bildung. H_2SiFl_6 bildet sich, wenn man $SiFl_4$ in wässerige HFl leitet. Beim Einleiten in konz. HFl wird das kryst. Hydrat $H_2SiFl_6 . 2,5H_2O$ erhalten (Kessler, J. 1880. 280; C. r. 90. 1285). H_2O-freie HFl verbindet sich selbst bei -30^0 nicht mit $SiFl_4$ (Ch. Truchot, J. 1884. 213; C. r. 98. 821). Sie entsteht bei Zersetzung des $SiFl_4$ durch H_2O, wobei die gebildete HFl sich mit $SiFl_4$ sättigt: $3SiFl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiFl_6$, und auf dieselbe Weise beim Auflösen von Quarz in HFl (Berzelius, B. J. 4. 90; P. A. 1. 169). Bildet sich ferner beim Lösen von SiO_2 in verd. HFl (Berzelius).

Darstellung. Im Laboratorium. Man leitet $SiFl_4$ in H_2O und verhindert, dass das Rohr durch ausgeschiedene Kieselsäure nicht verstopft wird, indem man es unter einer Schicht Hg ausmünden lässt. Bei der Bereitung der H_2SiFl_6 ist zu berücksichtigen, dass der Flussspath oft Sulfide (Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies) und organische Stoffe enthält, was zur Bildung von SO_2 Veranlassung gibt. Erstere umgeht man durch Auslesen der Stücke, letztere durch Glühen des Pulvers bei Luftzutritt. Auch der Quarz enthält manchmal organische Substanz und die Hohofenschlacke Sulfide (Stolba, J. 1870. 296; D. 197. 336; Ch. C. 1870. 606). Bei Anwendung As-haltiger H_2SO_4 zur Bereitung von $SiFl_4$ enthält H_2SiFl_6 $AsFl_3$, welches sich durch H_2S ausfällen lässt (Stolba, Ch. C. 1875. 419). Zur Darstellung ganz reiner H_2SiFl_6 benutzt man $BaFl_2$ (erhalten aus $Ba(OH)_2$ und Kryolith). Dasselbe wird mit SiO_2 in $BaSiFl_6$ umgewandelt, welches in lösl. Kieselfluorcalcium umgesetzt und mit H_2SO_4 zersetzt wird (Fleischer, Titrirmethode. Leipzig 1871. 34). Man trägt in die kochende Lsg. von 1 Thl. Barytkryst. in 5 bis 7 Thln. H_2O ein Fünftel aufs feinste gepulverten Kryolith, kocht eine Viertelstunde, wodurch fast aller Baryt in $BaFl_2$ verwandelt wird, filtr. und wäscht den Niederschlag, solange das kochende Waschwasser noch durch NH_4Cl getrübt wird. Das so erhaltene $BaFl_2$ geht in $BaSiFl_6$ über, wenn man es nach dem Zumischen von einer dem angewandten Kryolith gleichen Menge künstlichem SiO_2 (oder von glühend gelöschtem Quarzpulver) mit verd. HCl digerirt. Man neutralisirt nach mehreren Stunden die

meiste freie Säure mit $BaCO_3$, versetzt mit Calciumacetat, filtr. $BaSiFl_6$ ab und wäscht es mit wässerigem Alk. Es wird mit Gyps und einigen Tropfen verd. HCl einige Minuten gekocht, worauf man das gleiche Vol. oder mehr Weingeist zumischt, und die entstandene Lsg. von $CaSiFl_6$ vom $BaSO_4$ abfiltr. Durch Vermischen mit der richtigen Menge H_2SO_4 und Abfiltriren von $CaSO_4$ wird aus dem weingeistigen $CaSiFl_6$ weingeistige H_2SiFl_6 erhalten, welche zur Fällung von Alkalisalzen geeignet ist (Fleischer l. c.). Die Säure lässt sich in Glasgefässen aufbewahren (J. Davy, Berzelius), sie nimmt aus Glas jedoch bei längerem Aufbewahren etwas Alkali, CaO und Fe_2O_3 auf, welche durch Weingeist als Kieselfluormetalle gefällt werden (H. Rose, J. **1850**. 596; P. A. **80**. 403; A. B. **1850**. 272; J. pr. **51**. 176). Die weingeistige Säure (0,5 Vol. Alk.) greift Glas nicht an. Verd. Lsgn. können durch Abdampfen konz. werden.

Technische Darstellung. Um H_2SiFl_6 im Grossen darzustellen, erh. R. A. Broomann (J. **1865**. 775) trockene Blöcke, welche 11 Aeq. SiO_2, 18 Aeq. $CaFl_2$, 30 Aeq. C und die nöthige Menge Thon enthalten, in einer Retorte oder in einem Schachtofen zum Schmelzen und leitet das entwickelte $SiFl_4$ in H_2O. Zur Darstellung von H_2SiFl_6 in grossem Massstabe schmilzt Tessié du Mothay (J. **1868**. 928) ein Gemenge von Flussspath, Sand und Kohle in einem Schachtofen ein und leitet die Gichtgase in Kondensatoren, in welchen sie mit H_2O in vielfältige Berührung kommen. 68% des im Flussspath enthaltenen Fl sollen in Form der Säure erhalten werden. Die wässerige H_2SiFl_6, wie sie durch Einleiten von $SiFl_4$ in H_2O bis zum Festwerden durch ausgeschiedene Kieselgallerte gewonnen wird, hat höchstens das SG. 1,03 (5° Bé.). Die Konzentration der Säure genügt vollständig für analytische Zwecke (Nachweis von Ba etc.). Eine viel konzentrirtere Säure bis SG. 1,24 (29° Bé.) wird erhalten, wenn man ein grobkörniges Gemenge von Flussspath und Sandstein, welches man in einer Steinretorte zur Rothglut erh., durch Wasserdampf oder besser durch auftropfendes H_2O zersetzt und die Dämpfe verdichtet, wobei keine Abscheidung von SiO_2 auftritt (Fehling, Handw. [2] 6. 727).

Eigenschaften. Eine mit $SiFl_4$ ges. Lsg. von konz. HFl scheidet farblose, harte Kryst. von $H_2SiFl_6.2H_2O$ ab. Die Verbindung schmilzt bei 19°, erstarrt kryst., ist äusserst hygroskopisch und zerfliesslich, zersetzt sich über 19° zum Theil in HFl und $SiFl_4$, wobei Glas angegriffen wird (Kessler, Ch. C. **1880**. 530; C. r. **90**. 1285). Unterhalb 0° kann man auch das Hydrat $H_2SiFl_6.4H_2O$ erhalten (Ch. Truchot, J. **1884**. 213; C. r. **98**. 821).

Der H_2O-freie Siliciumfluorwasserstoff ist unbekannt. Seine wässerige Lsg. ist eine stark saure Flüss., welche die Haut angreift. Sie dissociirt bei der Verdunstung in $SiFl_4$ und HFl und greift in Folge dessen Glas an, während dies bei gewöhnlicher T. nicht der Fall ist. Bei 40° verdunstet sie sehr merklich. Die konz. Lsg. zieht bei gewöhnlicher T. aus der Luft Feuchtigkeit an, die sehr verd. Säure lässt umgekehrt an der Luft H_2O verdunsten (Berzelius l. c.).

SG. von Kieselfluorwasserstoffsäure und Gehalt an H_2SiFl_6 bei 17,5° (Stolba, J. pr. **90.** 193).

SG.	% $SiFl_6H_2$	SG.	% $SiFl_6H_2$	SG.	% $SiFl_6H_2$	SG.	% $SiFl_6H_2$
1,3162	34,0	1,2285	25,5	1,1466	17,0	1,0704	8,5
1,3109	33,5	1,2235	25,0	1,1419	16,5	1,0661	8,0
1,3056	33,0	1,2186	24,5	1,1373	16,0	1,0618	7,5
1,3003	32,5	1,2136	24,0	1,1327	15,5	1,0576	7,0
1,2951	32,0	1,2087	23,5	1,1281	15,0	1,0533	6,5
1,2898	31,5	1,2038	23,0	1,1236	14,5	1,0491	6,0
1,2846	31,0	1,1989	22,5	1,1190	14,0	1,0449	5,5
1,2794	30,5	1,1941	22,0	1,1145	13,5	1,0407	5,0
1,2742	30,0	1,1892	21,5	1,1100	13,0	1,0366	4,5
1,2691	29,5	1,1844	21,0	1,1055	12,5	1,0324	4,0
1,2639	29,0	1,1796	20,5	1,1011	12,0	1,0283	3,5
1,2588	28,5	1,1748	20,0	1,0966	11,5	1,0242	3,0
1,2537	28,0	1,1701	19,5	1,0922	11,0	1,0201	2,5
1,2486	27,5	1,1653	19,0	1,0878	10,5	1,0161	2,0
1,2436	27,0	1,1606	18,5	1,0834	10,0	1,0120	1,5
1,2385	26,5	1,1559	18,0	1,0791	9,5	1,0080	1,0
1,2235	26,0	1,1512	17,5	1,0747	9,0	1,0040	0,5

Die Dichte der wässerigen H_2SiFl_6 lässt sich nach der Formel berechnen: $D = 1 + n.0{,}004 + \frac{2(n-2) + (n-2)(n-3)}{100000}$, wo n diejenige Zahl bedeutet, die angibt, das wievielte Glied von 0,5% angefangen die Säure von dem betreffenden Gehalte bildet (Stolba l. c.).

Bildungswärme für 1 Mol. H_2SiFl_6 aus $SiFl_4 + 800\,H_2O$ = 66600 cal. Das feste Hydrat $H_2SiFl_6.4H_2O$ gibt eine Lösungswärme von 8000 cal. (Ch. Truchot, J. **1884.** 213; C. r. **98.** 821). Bei Einwirkung von H_2O auf $SiFl_4$ werden 22340 cal. frei (Hammerl, J. **1880.** 138; C. r. **90.** 312). Bildungswärme der festen Hydrate, berechnet aus den Neutralisationswärmen von H_2SiFl_6 gegen Basen (KOH, NaOH, LiOH): H_2SiFl_6 (1 Aeq. in 3 l) + 2KOH (1 Aeq. in 3 l) = K_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ + 44000 cal.; H_2SiFl_6 (1 Aeq. in 3 l) + 2NaOH (1 Aeq. in 3 l) = Na_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ + 31600 cal.; H_2SiFl_6 (1 Aeq. in 6 l) + 2LiOH (1 Aeq. in 6 l) = Li_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ + 28600 cal.; hiernach ist $H_2SiFl_6.4H_2O$ (fest) + 2KOH (fest) = K_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ (fest) + 79800 cal.; $H_2SiFl_6.4H_2O$ (fest) + 2NaOH (fest) = Na_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ (fest) + 62000 cal.; $H_2SiFl_6.4H_2O$ (fest) + 2LiOH (fest) = Li_2SiFl_6 (fest) + $2H_2O$ (fest) + 49200 cal. Für Natron und Lithion erhält man ferner: H_2SiFl_6 (1 Aeq. in 6 l) + 6NaOH (1 Aeq. in 2 l) = 6NaFl (gelöst) + $Si(OH)_4$ + 66000 cal.; H_2SiFl_6 (1 Aeq. in 6 l) + 6LiOH (1 Aeq. in 2 l) = 6LiFl (gelöst) + $Si(OH)_4$ + 69500 cal.; wonach $H_2SiFl_6.4H_2O$ (fest) + 6NaOH (fest) = 6NaFl (fest) + $Si(OH)_4$ (fest) + $6H_2O$ + 137000 cal.; $H_2SiFl_6.4H_2O$ (fest) + 6LiOH (fest) = 6LiFl (fest) + $Si(OH)_4$ (fest) + $6H_2O$ + 112300 cal. (Ch. Truchot, J. **1884.** 215; C. r. **98.** 1130). Bei der Einwirkung von H_2SiFl_6 auf NH_3 ergab sich: H_2SiFl_6 (1 Mol. in 2 l) + $(NH_4)_2O$ (1 Mol. in 2 l) = $(NH_4)_2Fl_6Si$ (gelöst) + H_2O + 27200 cal., wonach $H_2SiFl_6.2H_2O$ (fest) + $2NH_3$ (Gas) = $(NH_4)_2SiFl_6$ (fest) + $2H_2O$ + 66800 cal. Bei der Einwirkung von H_2SiFl_6 auf $3NH_3$ bildet sich NH_4Fl und

Kieselsäure H_2SiFl_6 (1 Mol. in 10 l) + $3(NH_4)_2O$ (1 Mol. in 4 l) = $6NH_4Fl$ (gelöst) + $SiO_2H_4O_2$ (gefällt) + 56200 cal., woraus $H_2SiFl_6.2H_2O$ (fest) + $6NH_3$ (Gas) = $6NH_4Fl$ (fest) + $SiO_2.H_4O_2$ (gefällt) + 126000 cal. (Ch. Truchot, J. **1885**. 203; C. r. **100**. 794). Für die Neutralisationswärme von 1 Mol. H_2SiFl_6 mit 1 Mol. NaOH.aq. fand Thomsen den Werth 13300 cal., für 1 Mol. H_2SiFl_6 + 2NaOH.aq. 26620 cal. (Thomsen, J. **1870**. 115; P. A. **139**. 193); J. **1871**. 106; P. A. **143**. 354, 497; B. **1871**. 586, 308).

Leitungsvermögen. H_2SiFl_6 zeigt ein abnormes Verhalten bei der Elektrolyse, wahrscheinlich in Folge Zersetzung in SiO_2 und HFl (Ostwald, J. **1885**. 273; J. pr. [2] **32**. 300).

Chemisches Verhalten. H_2SiFl_6 röthet Lackmus. Zersetzt sich wie bei der Verdunstung (siehe oben) durch H_2O-Entziehung mittelst H_2SO_4, HCl-Gas etc. in HFl und $SiFl_4$. Leitet man HCl-Gas in das durch Zersetzung von $SiFl_4$ mit H_2O erhaltene Gemisch von SiO_2 und H_2SiFl_6, so verschwindet allmählich SiO_2 unter Absorption des Gases und Entwickelung von $SiFl_4$ und die Flüss. ist schliesslich wässerige HCl (J. Davy). Borsäure bildet unter Abscheidung von SiO_2 Fluorborsäure (Stolba, Fr. **3**. 312; J. Davy), wechselt mit Metalloxyden oder Karbonaten leicht H unter Bildung von Kieselfluormetallen aus. Kali und Natron werden durch H_2SiFl_6 vollständig aus ihren Lsgn. ausgefällt, wenn man ein gleiches Vol. Alk. hinzufügt. Der Niederschlag kann mit H_2O und Alk. gewaschen und bei 100° getrocknet werden (H. Rose, J. **1850**. 596; P. A. **80**. 403; A. B. **1850**. 272; J. pr. **51**. 176). Barytsalze werden ebenfalls aus einer mit Alk. versetzten Lsg. weit vollständiger als aus wässeriger durch H_2SiFl_6 gefällt (H. Rose, J. **1850**. 598; P. A. **80**. 403; A. B. **1850**. 272; J. pr. **51**. 176). Aus Lsgn. von $KClO_3$ und $KClO_4$ können durch Fällung von K mit H_2SiFl_6 die freien Säuren erhalten werden. Sie bildet in Mineralien mit den Basen Kieselfluoride von eigenthümlicher Form, welche zur mikroskopischen Analyse der Mineralien und Gesteine verwendbar sind (E. Bořicky, J. **1879**. 1022), zersetzt sich mit überschüssigem KOH oder NH_4OH in Fluormetall und $Si(OH)_4$. Volumetrische Bestimmung der H_2SiFl_6 von Fr. Stolba (J. **1863**. 677; J. pr. **89**. 129; F. **2**. 396) durch Titriren mit KOH.

Physiologische Wirkung und Verwendung. H_2SiFl_6 wirkt gährunghemmend, schon wenn sie in geringer Menge (0,1 bis 0,5%) einer 10%igen Traubenzuckerhefemischung zugesetzt wird. Ebenso hält sich Traubenmost, mit ca. 0,2% $CaSiFl_6$ versetzt, Stärkekleister bleibt unter gleichen Bedingungen unverändert (Homeyer, Ch. C. 1890. **1**. 324). Ueber den Werth des H_2SiFl_6 zur Vergährung von Dickmaischen G. Heinzelmann (Ch. C. 1890. **2**. 726). Kann zur Ausfällung der Nichtzuckerstoffe in der Melasse behufs Gewinnung des Zuckers benutzt werden (Zenisek, J. **1878**. 1152). Nach einem Vorschlag von A. v. Berkel (J. **1886**. 2171; D. **260**. 142) soll Holz nach dem Abkochen in $Ca(OH)_2$ mit H_2SiFl_6 und Mineralöl imprägnirt werden können, wobei eine Abscheidung von SiO_2 und Kryolith veranlasst wird.

Erkennung. Baryumsalz fällt H_2SiFl_6 krystallinisch; Sr- und Pb-Salze geben keinen Niederschlag. K-Salze fällen durchscheinendes

gelatinöses Kieselfluorkalium. NH_4-Salze im Ueberschuss fällen Kieselsäurehydrat unter Bildung von NH_4Fl. Beim Erwärmen von Kieselfluormetallen mit konz. H_2SO_4 entweicht HFl und $SiFl_4$, welches an der Luft stark Nebel bildet und Glas ätzt.

Kieselfluoralkohol. $SiFl_4$ wird von Alk. mit nicht mehr als 5% H_2O absorbirt, ohne dass Kieselsäure sich ausscheidet. Den mit $SiFl_4$-Gas ges. Alk. hat man keineswegs für eine blosse Lsg. von $SiFl_4$ in Alk. zu betrachten, sondern er enthält Kieselflusssäureäther und Kieselsäureäther, so dass die Wirkung von $SiFl_4$ auf H_2O-freien Alk. derjenigen auf H_2O ganz analog ist, und sich statt der Hydrate von H_2SiFl_6 und SiO_2 deren Aether bilden. Enthält der Alk. einige Prozent H_2O, so zersetzt sich dieses mit $SiFl_4$ in H_2SiFl_6 und Kieselsäure, letztere aber wird von der sauren Flüss. in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst. Alk. von 92% verschluckt eine lange Zeit $SiFl_4$ ohne Abscheidung von Kieselsäure, fängt aber bei der Grenze der Sättigung zu opalisiren an. Bei schwächerem Weingeist tritt die Ausscheidung von Kieselsäure früher ein, und die Reaktion zwischen H_2O und $SiFl_4$ wird vorherrschend. SG. der konz. Flüss. 1,044. Diese Flüss. ist stark sauer und gibt mit Metalloxyden Niederschläge und Verbindungen von Kieselfluormetallen (W. Knop, J. **1858**. 146; Ch. C. **1858**. 388, 404; J. **1861**. 207; J. **1867**. 834; J. pr. **74**. 41; J. pr. **101**. 157).

Siliciumfluorhydrin. Bei der Zersetzung von $SiFl_4$ durch feuchte Luft entsteht eine weisse, kryst. Substanz, welche mit warmem H_2O bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, und bei 130° getrocknet werden kann. Dieselbe besteht dann aus O, H, Si und Fl, annähernd der Formel HSi_2O_4Fl entsprechend (85,5 bis 86,5 SiO_2, 12 Fl); zerfällt beim Glühen über dem Gebläse unter Verlust von 15,3 bis 16,3% $SiFl_4$, H_2O und sauren Gasen, sintert zusammen und enthält dann 94,2 bis 94,6 SiO_2, 3,06 Fl. Dieser Zersetzung entspricht die Gleichung: $8HSi_2O_4Fl + SiO_2 = 2HSi_8O_{16}Fl + SiFl_4 + 2H_2O + 2HFl$, welche voraussetzt, dass dem Siliciumfluorhydrin freies SiO_2 beigemengt war (Landolt und Schiff, J. **1865**. 196; Spl. **4**. 27).

Silicium und Schwefel.

Si bildet mit S zwei Verbindungen. Das SiO_2 und CO_2 entsprechende Siliciumdisulfid SiS_2 und Siliciummonosulfid SiS, eine Verbindungsform, die in den O-Verbindunden von Si nicht vertreten ist und CO entspricht. Ferner sind bekannt ein Sulfosilikon, das Silicihydrosulfochlorid $SiCl_3.SH$, Siliciumoxysulfid SiOS und Siliciumchlorosulfid $Si_2Cl_2S_2$.

Siliciumdisulfid.

Schwefelsilicium, Siliciumsulfid.

SiS_2; MG. 92; 100 Thle. enthalten 30,44 Si, 69,56 S.

Geschichtliches. Wurde von Berzelius zuerst dargestellt.

Bildung. 1. Amorphes, gelinde geglühtes Si verbindet sich direkt mit S bei mässigem Erwärmen. Dasselbe entzündet sich bei Weissglut in S-Dampf und verbrennt mit rothem Feuer, doch nur unvollständig, indem das erzeugte SiS_2 einen Theil des Si vor weiterer Verbrennung schützt (Berzelius, P. 1. 169; B. J. 4. 90). — 2. Beim Glühen von kryst. Si in H_2S werden weisse Nadeln von SiS_2 erhalten. Daneben entsteht viel einer gelbbraunen Materie, vielleicht ein Gemenge von SiS_2 und amorphem Si. An den Wandungen des Rohres setzen sich Nadeln von Si ab, die vielleicht durch Zersetzung eines flüchtigen und in der Hitze zersetzbaren Schwefelsiliciums entstanden sind (Sabatier, J. 1880. 109; C. r. 90. 819; J. 1882. 259; Bl. [2] 38. 153). — 3. Entsteht ferner bei der Reduktion von mit Holzkohle gemischtem SiO_2 (gelatinöse, gefällte Kieselsäure, die mit Kienruss und Oel angerührt, zu Kügelchen geformt und vor der Operation geglüht worden ist) durch CS_2-Dampf (Frémy, J. 1852. 341; A. 84. 226; J. pr. 57. 106; C. r. 35. 27; J. 1853. 326; J. pr. 59. 2; C. r. 36. 178; A. ch. [3] 38. 312). CS_2 ohne Zusatz von C erzeugt mit Quarz, Glas, Porzellan und Feldspath SiS_2, S-Dampf über ein Gemenge von SiO_2 und C geleitet, bildet keine nachweisbaren Mengen (Frémy l. c.). — 4. Auch bei der Darstellung von Siliciumchlorohydrosulfid durch Einwirkung von H_2S auf $SiCl_4$ bildet sich SiS_2, welches bei der Dest. des erzeugten Produktes mit etwas S gemengt zurückbleibt und durch vorsichtiges Abdestilliren von S im N-Gase fast rein erhalten werden kann (Pierre, A. ch. [3] 24. 300; J. 1847/48. 401). Zur Darstellung eignen sich alle angeführten Methoden der Bildung dieses Körpers.

Eigenschaften. Farblose, seidenartig glänzende, nadelförmige Kryst., welche in der Glühhitze unverändert sublimiren. Sie ziehen an der Luft Feuchtigkeit an (daher in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren) und zersetzen sich hierbei sowohl als in direkter Berührung mit H_2O in H_2S und Kieselsäure. Bei der Zersetzung an feuchter Luft wird die ausgeschiedene Kieselsäure allmählich zu Pseudomorphosen nach SiS_2. Bei der Zersetzung mit H_2O bleibt die entstehende Kieselsäure gelöst (Berzelius, Frémy). Bildungswärme. Si (amorph) $+ S_2$ (fest) $= SiS_2 + 40400$ cal. Zersetzungswärme. $SiS_2 + H_2O$ (von 9,5°) entwickelt 38800 cal. (Sabatier, J. 1880. 109; C. r. 90. 819). HNO_3 zersetzt SiS_2 heftig unter Bildung von H_2SO_4. Alk. und Ae. bilden schon in der Kälte S-haltige organische Verbindungen (Frémy). Verbindet sich mit K_2S (Berzelius).

Siliciummonosulfid.

Siliciumsulfür.

Si_2S_2 oder SiS ($Si{\equiv}S$).

Erh. man Si in einer Porzellanröhre zur hellsten Weissglut und leitet S-Dampf über dasselbe, so bildet sich neben Silicioxysulfureten und Silicisulfokarbureten SiS als verflüchtigter Antheil an den Wandungen des Rohres (A. Colson, J. 1882. 257; C. r. 94. 1316, 1526; Bl. [2] 38.

56). Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Si im H_2S-Strome neben SiS_2, vermuthlich nur als ein sich sehr bald wieder in Si und SiS_2 zersetzendes flüchtiges Zwischenprodukt dieser Reaktion (P. Sabatier, J. **1882**. 259; Bl. [2] **38**. 153). Wie Quecksilberoxyd aussehende leichte, gelbe, bei hoher T. flüchtige Substanz, zersetzt H_2O unter Entwickelung von H_2S. Löst sich in verd. Alkalien unter H-Entwickelung (Colson). Bei hoher T. zerfällt es in Si und SiS_2 (Sabatier).

Sulfosilikon, Siliciumhydrosulfid. Bei Behandlung von Siliciumcalcium mit verd. wässeriger SO_2 und HCl (SO_2 ist für sich ohne Einwirkung) entstehen Verbindungen von Si, H und S, deren Konstitution analog den Silikonen sein muss. Siliciumcalcium verwandelt sich hierbei ohne Gasentwickelung in röthlichbraune Blättchen unter gleichzeitiger Abscheidung von S. Die Verbindung wird abfiltr., im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, überschüssiger S durch CS_2 entfernt. Hellbraunes Pulver, zersetzt sich unter Entwickelung von H_2S und verbrennt, an der Luft erh., mit eminenter Heftigkeit. Bei raschem Erhitzen im Rohre tritt Explosion ein, während bei vorsichtiger trockener Dest. nur H_2S entweicht und der Rückstand wahrscheinlich aus Schwefelsilicium besteht; zersetzt sich mit NH_3 unter Entwickelung von H. Zusammensetzung ungefähr $Si_4H_8S_5$ (Wöhler, A. **127**. 257; vergl. Silikon).

Silicihydrosulfochlorid $SiCl_3.SH$; MG. 167,5; 100 Thle. enthalten 16,72 Si, 19,16 S, 63,53 Cl, 0,59 H. Beim Durchleiten der Dämpfe von $SiCl_4$ und H_2S durch eine rothglühende Porzellanröhre erhält man neben unverändertem $SiCl_4$, S und SiS_2 flüss. $SiCl_3.SH$, welches man durch Rektifikation des durch eine Kältemischung kondensirten Reaktionsproduktes gewinnt. Farblose, an der Luft rauchende Flüss. von widrigem Geruche. Sied. 96 bis 100°, SG. 1,45 bei 15°. D. berechnet 5,83, gefunden 5,24 bis 5,32 bei 155 bis 161°, und 5,78. Zersetzt H_2O unter Abscheidung von Kieselsäure und S und Entwickelung von H_2S und HCl, bildet mit Br Siliciumchlorobromid, HBr und Schwefelbromür; verwandelt sich mit Alk. in den betreffenden Hydrosulfotriäthoxyläther (Pierre, J. **1847/48**. 401; C. r. **24**. 814; **26**. 523; A. **64**. 259; J. pr. **41**. 342; A. ch. [3] **24**. 286; A. **69**. 73; J. pr. **44**. 65; C. Friedel und Ladenburg, J. **1867**. 54; A. **145**. 179).

Siliciumoxysulfid SiOS bildet sich beim Erhitzen von Si in einer Porzellanröhre zur Weissglut und Ueberleiten von CS_2-Dampf über dasselbe, neben Silicisulfokarbureten und SiS als eine gelbliche, durch Si-Theilchen verunreinigte, an der Röhre fest anhaftende Masse, die wahrscheinlich ihre Entstehung einer Einwirkung von CS_2 auf die Masse des Porzellanrohres verdankt. Löst sich in H_2O und Alkalien ohne Gasentwickelung (A. Colson, J. **1882**. 257; C. r. **94**. 1316, 1526; Bl. [2] **38**. 56).

Siliciumchlorosulfid $Si_2Cl_2S_2$ bildet sich bei Einwirkung von SCl auf kryst. Si bei lebhafter Rothglut (bei dunkler Rothglut entsteht Si_2Cl_4 und S). Lange, weisse Nadeln, S. 74°, bleibt beim Abkühlen lange überschmolzen; sehr veränderlich an der Luft, zersetzt sich heftig mit H_2O in SiO_2, HCl und H_2S (A. Besson, Ch. C. 1892. **1**. 272; C. r. **113**. 1040).

Silicium und Selen.

Eine Verbindung von Si und Se ist neuerer Zeit dargestellt worden. Ausserdem existirt wahrscheinlich das dem Silikon und Sulfosilikon analoge Selenosilikon. Uelsmann (Selenverbindungen, Göttingen **1860**. 37) versuchte vergebens, das dem $SiCl_3.SH$ entsprechende Siliciumchlorhydroselenid darzustellen.

Siliciumselenid $SiSe_2$ bildet sich beim Ueberleiten von H_2Se über kryst. Si bei Rothglut. Harte, feste, metallische Masse, die nicht verflüchtigt werden konnte. Wird durch H_2O in H_2Se und gelatinöse Kieselsäure zersetzt. KOH zersetzt es vollständiger in derselben Weise. Verwandelt sich oberflächlich beim Erhitzen im O- oder Luftstrom in SiO_2, SeO_2 und Se (P. Sabatier, Ch. C. 1891. **2**. 524; C. r. **113**. 132; Bl. [3] **6**. 219).

Selenosilikon. Siliciumcalcium gibt beim Behandeln mit seleniger Säure und HCl Verbindungen, welche den Silikonen analog zusammengesetzt sind, aber Se statt O enthalten. Es bildet sich bei dieser Einwirkung eine zinnoberrothe Substanz, welche an der Luft nach dem Trocknen H_2Se und bei der trockenen Dest. H_2Se und Se entwickelt. Der Rückstand enthält anscheinend Selensilicium (Wöhler, A. **127**. 257; vergl. Silikon und Sulfosilikon).

Silicium und Tellur.

Tellursilikon. Bei Einwirkung von telluriger Säure und HCl auf Siliciumcalcium entsteht ein grauschwarzer Körper, welcher an der Luft vollkommen beständig ist und ein Silikon darstellt, in welchem O durch Te vertreten ist. Bei der trockenen Dest. zerfällt er in H und Te unter Hinterlassung eines Rückstandes, wahrscheinlich Tellursilicium (Wöhler, A. **127**. 257; vergl. Silikon, Sulfosilikon und Selenosilikon).

Silicium und Stickstoff.

Si scheint mit N mehrere Verbindungen zu bilden, deren Zusammensetzung, Bildung und Natur noch nicht sicher ermittelt ist, da die Versuche bisher zu den verschiedensten Resultaten geführt haben. Ausserdem bilden sich bei gewissen Reaktionen neben Siliciumstickstoffen stets H-, Cl-, C-, O- etc.-haltige Siliciumstickstoffverbindungen, deren Natur und Zusammensetzung wenig bekannt ist.

I. Bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf Silicichloroform bildet sich Siliciumstickstoff, der auch aus dem Einwirkungsprodukt von NH_3 auf $SiCl_4$ erhalten werden kann (Wöhler und St. Claire-Deville, J. **57**. 171; A. **104**. 256; P. A. **102**. 317). Siliciumstickstoff bildet sich auch, wenn man kryst. Si in einem hessischen Tiegel, der in einem

zweiten steht (der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln wird mit frisch ausgeglühtem Holzkohlenpulver ausgefüllt), in einem heftigen Koksfeuer über eine Stunde lang glüht; das Si wandelt sich in diesem Falle in eine lockere, faserige Masse um, die nur an der Oberfläche theilweise mit tombackfarbenen Kryst. bedeckt erscheint, deren Natur nicht zu ermitteln war (Wöhler und Deville, J. **1859**. 154; A. **110**. 248). Ferner bildet sich dieser Siliciumstickstoff, wenn man fein zerriebenes, mit Al dargestelltes Si, das sich in einem Porzellanschiffchen befindet, in einem Porzellanrohre unter Ueberleiten von trockenem N auf seinen S. erh. (A. Geuther, J. 65. 187; Jen. Z. 2. 203). Weisse, amorphe, in den höchsten Tn. unschmelzbare und unveränderliche Substanz, die selbst beim Glühen an der Luft nicht oxydirbar ist. Wässerige Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung, nur HFl löst sie allmählich unter Bildung von $(NH_4)_2SiFl_6$. Geschmolzenes KOH entwickelt NH_3 unter Bildung von K_2SiO_3, mit PbO erh. wird Pb abgeschieden unter Bildung von N_2O_3; bildet mit K_2CO_3 geschmolzen KNCO und K_2SiO_3; es reduzirt also C aus CO_2. Bei Anwendung von Siliciumstickstoff im Ueberschuss bildet sich zugleich KCN (Wöhler und Deville, A. **104**. 256). In einem Porzellanschiffchen im Glasrohr bei Rothglut im Wasserdampf, der durch CO_2 zugeführt wird, erh., bildet er kryst. $(NH_4)_2CO_3$. Die Zersetzung geht langsam, aber vollständig vor sich. Das entstehende SiO_2 ist amorph. Das aus $SiCl_4$ dargestellte Stickstoffsilicium zersetzt schon bei gewöhnlicher T. H_2O und riecht in feuchtem Zustande bald nach NH_3 (Wöhler und Deville, A. **110**. 249).

II. Die Untersuchung der N-Si-Verbindungen ist dann von Schützenberger (J. **1879**. 231; C. r. **89**. 644) und von Schützenberger und Colson (J. **1881**. 202; C. r. **92**. 1508) wieder aufgenommen worden. Hiernach soll das von Wöhler und Deville durch Einwirkung von N auf Si in den mit Kohle gefütterten Doppeltiegeln (nach der Wiederholung des Versuches) C enthalten, der zwar beim Glühen im O-Strom nur wenig CO_2 gab, jedoch beim Verbrennen mit PbO und Bleichromat reichlich CO_2 entwickelte. Die Substanz hatte die Zusammensetzung C_2Si_2N (vergl. dieses). Dieselbe war als der in HFl unlösl. Rückstand des durch KOH von überschüssigem Si befreiten Reaktionsproduktes erhalten. Sie erhielten folgende Verbindungen.

Siliciumstickstoff Si_2N_3 entsteht beim Ueberleiten von reinem N über Si, welches sich in einem doppelt glasirten Porzellanschiffchen bei Weissglut befindet. Man erhält ihn als amorphen Rückstand beim Behandeln des hierbei entstehenden Reaktionsproduktes mit Kalilauge (zur Entfernung von überschüssigem Si) und HFl, wobei NH_3 in Lsg. geht (Schützenberger und Colson, J. **1881**. 202; vergl. oben). Schützenberger hatte bei einer früheren Wiederholung dieses Wöhler-Deville-schen Versuches eine weisse, in HFl lösl. Substanz von einer grünen, in KOH und HFl unlösl. Substanz unterschieden und ersterer vermuthungsweise die Formel Si_3N_4, letzterer die Formel $(SiN)_4$ zugeschrieben. Der grüne Siliciumstickstoff geht beim Erhitzen im Cl-Strom in den weissen über (Schützenberger, J. **1879**. 231; vergl. oben). Ueber die Rolle, welche N beim Durchgang durch glühenden C (z. B. Kohlentiegel) in Folge der Bildung von flüchtigen Si-N-Verbindungen spielt, vergl. Schützenberger und Colson (J. **1882**. 260; C. r. **94**. 1710).

Siliciumstickstoffhydrochlorid $Si_8N_{10}Cl_3H$ entsteht, wenn man trockenes NH_3 in $SiCl_4$ bis zur Sättigung leitet, als weisses Pulver, das sich unter Bilduug von $Si(OH)_4$ in kaltem H_2O löst. Wird dasselbe im NH_3-Strom zur Rothglut erh., so verliert es alles Cl und bildet Si_2N_3H (siehe daselbst). Erh. man hingegen $Si_8N_{10}Cl_3H$ im H-Strome, so erhält man die Verbindung Si_5N_6Cl (siehe daselbst) (Schützenberger, J. **1879**. 231; **89**. 644; Schützenberger und Colson, J. **1881**. 202; C. r. **92**. 1508). Ueber die Einwirkung von NH_3 auf $SiCl_4$ vergl. unten unter SiN_2H_2 (Gattermann, sowie ferner IV. Persoz). Ueber Einwirkung von NH_3 auf $SiHCl_3$ vergl. oben (Wöhler).

Siliciumstickstoffchlorid $Si_5N_6Cl_2$, vielleicht $SiCl_2<{Si_2N_3 \atop Si_2N_3}$ bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung durch Glühen derselben im H-Strome (siehe oben). Weisses Pulver, das (wie die vorige Verbindung) im NH_3-Strome geglüht in Si_2N_3H übergeht (Schützenberger, J. **1879**. 231; C. r. **89**. 644; Schützenberger und Colson, J. **1881**. 202; C. r. **92**. 1508).

Siliciumstickstoffwasserstoff Si_2N_3H. Aus den beiden vorhergehenden Verbindungen, wie beschrieben, zu erhalten (siehe daselbst). Llösl. in Alkalien und HFl (Unterschied von Si_2N_3) (Schützenberger, J. **1879**. 231; C. r. **89**. 644; Schützenberger und Colson, J. **1881**. 202; C. r. **92**. 1508).

III. **Siliciumstickstoffwasserstoff** SiN_2H_2, vielleicht NH.Si.NH oder $NSiNH_2$, weisse, unschmelzbare Substanz, die bei der Einwirkung von NH_3 auf $SiCl_4$ entsteht (L. Gattermann, B. **22**. 194a). Ueber Einwirkung von NH_3 auf $SiCl_4$ vergl. auch oben II. unter $Si_8N_{10}Cl_3H$ (Schützenberger; Schützenberger und Colson, sowie ferner IV. (Persoz). Ueber Einwirkung von NH_3 auf $SiHCl_3$ vergl. oben I. (Wöhler).

IV. **Siliciumtetrachloridammoniak** $SiCl_4.6NH_3$ entsteht durch Sättigen von $SiCl_4$ mit trockenem NH_3; weisse, amorphe, in der Hitze unschmelzbare Masse, zersetzt H_2O (Persoz, A. ch. **44**. 319). Ueber Einwirkung von NH_3 auf $SiCl_4$ vergl. indess auch II. $Si_8N_{10}Cl_3H$ (Schützenberger; Schützenberger und Colson) und III. SiN_2H_2 (Gattermann).

Silicium und Phosphor.

Si nimmt beim Glühen im P-Dampf keinen P auf (Berzelius). Schmilzt man Quarz oder ein Silikat mit Alkalikarbonat und Phosphat, zersetzt die Schmelze mit HCl, wäscht die abgeschiedene Kieselsäure bis zum Verschwinden der H_3PO_4 im Waschwasser und behandelt sie mit NH_3, so nimmt dieses SiO_2 und H_3PO_4 oder eine Verbindung beider auf. Aus der ammoniakalischen Lsg. fällt Chlormagnesiumammoniak eine Gallerte, welche mit Essigsäure in zurückbleibende Kieselsäure und in eine phosphorsäurehaltige Lsg. zerfällt (Skey. Ch. N. **16**. 187; J. **1867**. 145).

Silicium und Kohlenstoff.

Das vierwerthige Si verbindet sich mit dem gleichwerthigen und ihm in so vielen Beziehungen verwandten C zu Siliciummonocarbid SiC. Die für eine Verbindung so nahe stehender Metalloide höchst auffallende Beständigkeit des Körpers und die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften (Härte, Krystallisation etc.) mit denjenigen der komponirenden Elemente im kryst. Zustande lassen im SiC wohl die grösste Analogie mit den Metalllegirungen erkennen, während das dem chemischen Werth der Elemente entsprechende stöchiometrische Verhältniss dem metalloiden Charakter der komponirenden Elemente entspricht. Ausserdem existirt Siliciumdicarbid SiC_2.

Siliciummonocarbid.

Siliciumcarbid, Carborundum.

SiC; MG. 40,27; 100 Thle. enthalten 70,27 Si, 29,93 C.

Geschichtliches. Carborundum wurde von Acheson entdeckt und 1892 von O. Mühlhäuser genauer untersucht.

Bildung und Darstellung. Siliciumcarbid SiC bildet sich durch Reduktion von SiO_2 mittelst C nach: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$ bei der T. von ca. 3500°. Zur Darstellung im Grossen mischt man 100 Thle. fein gepulverten Koks mit 100 Thln. Sand und 25 Thln. NaCl und erh. in einem elektrischen Ofen, einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen. Letztere stehen mit dem Stromtransformator, dieser mit der Wechselstromdynamomaschine in Verbindung. Die Beschickung wird gleichmässig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern angeordnet. Beim Durchgang des Stromes werden in Folge des grossen Widerstandes der Kohlenkern und die Mischung weissglühend. Die Reaktion gibt sich bald an der Bildung von Gasen (CO_2, O, CO, Kohlenwasserstoffe und N) zu erkennen. Wenn bei noch stärkerer Hitze das NaCl geschmolzen und an die Oberfläche gewandert ist, durchbrechen die aus dem Innern kommenden Gase die Decke unter Entwickelung einer Flamme und weisser Dämpfe (NaCl), während zugleich eine dunkle Masse (NaCl, durch nur wenig Fe, vielleicht Fe_2Cl_6 braungefärbt) ausfliesst, welche in glänzend braunen Gebilden erstarrt. Die Rinde des Reaktionsballes ist an einigen Stellen mit Ausflüssen, an anderen mit einem schneeweissen Beschlage bedeckt. Im Innern desselben erkennt man sechs Schichten, welche den Kohlenkern schalenartig umhüllen. Den Kohlenwiderstand umgibt zunächst ohne festen Zusammenhang mit demselben eine Zone von Graphit in hexagonalen Blättchen. Die Form der Graphitkryst. ist diejenige des ihm zunächstliegenden kryst. SiC, aus dem es bei der hohen T. offenbar entstanden ist, im Sinne der Gleichung: $SiC = Si + C$, wobei Si gasförmig entwich, während das C-

Skelett zurückbleibt. Die auf den Graphit folgende Zone von kryst. SiC ist das Hauptprodukt der Reaktion. Diese Zone ist nach innen zu begrenzt von der schwarzen Graphitschale, deren äusserer Theil aus fast reinem SiC besteht. Die grüne Schale von kryst. SiC besteht aus einem strahligen Krystallgefüge. Die Krystallbrocken lassen sich leicht im Mörser zerbrechen. Die Farbe der Kryst. ist bläulich oder gelbgrün, die Grösse ist sehr verschieden und hängt ab von der Quantität der in Reaktion gebrachten Massen, von der Zeit der Einwirkung, von der Lage etc. Da, wo sich die Kryst. frei entwickeln können (in den durch Versenkung entstehenden Spalten oder in Höhlungen in der Nähe der Elektroden) sind sie von bedeutender Grösse, gut ausgebildet, oft zu Schnüren aggregirt. Ob die Krystallisation durch Erstarrung einer geschmolzenen Masse sich vollzogen hat oder das Sublimationsprodukt von Dämpfen ist, bleibt dahingestellt. Die grüne Schale des kryst. Carbids ist umgeben von einer Schicht graugrünem, amorphem SiC. Die äusserste Schale besteht aus den unangegriffenen Ausgangsmaterialien. Zwischen beiden befindet sich eine Zone einer asbestartigen Masse, welche vielleicht ein Aluminiumsiliciumpolycarbid ist: $AlSi_2C_7$. Auch durch Erhitzen einer Mischung von Aluminiumsilikat, Sand und Kohle lässt sich SiC darstellen.

Um reines SiC zu erhalten, wird das Rohprodukt auf das Feinste im Stahl- und Achatmörser gepulvert und geschlämmt, so dass ein 5-Minuten-Pulver entsteht (Pulver, welches 5 Minuten in H_2O sich suspendirt erhält). Das Pulver wird hierauf im schwerschmelzbaren Glasrohr 1 Stunde lang im O-Strom auf schwache Rothglut erh., nach dem Erkalten mit KOH gekocht, gewaschen und mit viel HCl digerirt, hierauf mit HFl und wenig H_2SO_4 in einer Pt-Schale behandelt, nach längerer Einwirkung bei mässiger Wärme auf dem Wasserbad, später über der Bunsenflamme fast zur Trockne gebracht, dann mit viel H_2O gewaschen und das so erhaltene reine SiC getrocknet.

Das gereinigte Präparat enthält:

	%	%
Si	69,19	69,10
C	29,72	30,24
Al_2O_3 und Fe_2O_3 . . .	0,38	0,46
CaO	0,19	0,15
MgO	0,06	0,09

Eigenschaften. Durchsichtige, rhombische Tafeln von glasglänzendem, muscheligen Bruch, unlösl. in HCl, HNO_3, H_2SO_4, HFl, wird beim Schmelzen mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali zersetzt. Selbst sehr feines Pulver verbrennt in Luft oder O nur äusserst schwierig. Im Pt-Tiegel zur vollen Glut erh. erscheint das Pulver als hellleuchtende, goldgrüngelbe Masse, wobei ein kleiner Theil verbrennt (5,46%, pro Stunde 0,546%). Verbrennt etwas leichter mit $PbCrO_4$ gemischt, auch von Fe_2O_3 wird es zersetzt. In H_2O als feines Pulver aufgeschlämmt, setzt sich ein Theil (wie kolloidales Ag) selbst nach Monaten nicht zu Boden. SG. 3,22 bei 15°. Härte 9,5, dem Diamant nahestehend.

Verwendung. Dient zu feinem Mehl zerstampft und geschlämmt als Schleifmaterial, zur Darstellung von Schleifrädern, Schleifsteinen etc. (O. Mühlhäuser, Z. anorg. Chem. 5. 105; Z. ang. **1893**. 484, 637).

Siliciumdicarbid.

Siliciumcarburet, Siliciumcarbür.

SiC_2; MG. 52,24; 100 Thle. enthalten 54,17 Si, 45,83 C.

Entsteht gemengt mit Kohle und Carbosiliciumtrioxyd (s. d.) beim Erhitzen von Si in einer Porzellanröhre zur hellsten Weissglut unter Ueberleiten von Aethylengas oder von H, welches mit Benzindämpfen ges. ist, nach Verlauf von etwa 3 Stunden. Der Körper wird bei dunkler Rothglut weder von Säuren noch von O oder Cl angegriffen. Schmelzendes KOH oder eine Mischung von $PbCrO_4$ und PbO zersetzen ihn (A. Colson, J. **1882.** 257; Bl. [2] **38.** 56; C. r. **94.** 1316, 1526).

Siliciumcarbidoxyde. Verbindungen von Si, C und O von der Zusammensetzung $SiCO_3$, $SiCO_2$, SiCO, Si_2C_2O, Si_2C_3O sind bekannt. Dieselben entstehen nicht durch Oxydation des Siliciumcarburets (SiC_2), bilden sich vielmehr durch Einwirkung von CO_2 auf SiO_2 durch eine Kondensation unter Abspaltung von O, ähnlich der Bildung von unges. Kohlenwasserstoffen aus ges. durch Abspaltung von H. Wie z. B. $C_6H_6 + CH_4 - H_2 = C_7H_8$ gibt, so gibt auch $2SiO_2 + 2CO_2 - O_2 = 2SiCO_3$; $SiCO_3 + SiCO_3 - O_2 = 2SiCO_2$; $SiCO_2 + SiCO_2 - O_2 = 2SiCO$ und $SiCO_2 + SiCO - O_2 = SiC_2O$. Dieser Umstand erklärt, dass diese Verbindungen auch als Nebenprodukte bei der Bildung des Siliciumdicarbids SiC_2 in der reduzirenden Atm. innerhalb des Glührohres auftreten (A. Colson, J. **1882.** 257; C. r. **94.** 1316, 1526).

Carbosiliciumtrioxyd $SiCO_3$ entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Siliciumdicarbid SiC_2 (durch Ueberleiten von C_2H_4-Gas oder mit C_6H_6 geschwängertem H-Gas über Si in einer Porzellanröhre bei Weissglut), indem der O des Porzellans mit in Reaktion tritt. Weisser Körper, wird weder von Säuren noch von Cl oder O bei dunkler Rothglut angegriffen, auch nicht von schmelzendem KOH oder einer Mischung von $PbCrO_4$ und PbO zersetzt. Ueber den Mechanismus der Reaktion vergl. oben (A. Colson, J. **1882.** 257; C. r. **94.** 1316, 1526).

Carbosiliciumdioxyd $SiCO_2$ entsteht auf dieselbe Weise wie Siliciumdicarbid (s. d.) und Carbosiliciumtrioxyd, jedoch unter der Vorsicht, dass weniger lange erh. wird (A. Colson l. c.).

Carbosiliciummonoxyd, Kohlenoxydsilicium SiCO entsteht durch Ueberleiten von CO_2 oder CO über Si bei beginnender Rothglut. Die hierbei entstehende grünlichweisse Masse wird mit Kalilauge von Si und mit HFl von SiO_2 befreit. Grünliches Pulver, unangreifbar von Säuren (selbst HFl) und Alkalien, und unoxydirbar im O-Strome bei Rothglut. Zersetzt sich beim Schmelzen mit PbO und $PbCrO_4$ unter Entwickelung von CO_2 (P. Schützenberger und A. Colson, J. **1881.** 202; C. r. **92.** 1508).

Dicarbosiliciummonoxyd Si_2C_2O entsteht dem Carbosiliciummonoxyd analog beim Erhitzen von Si in einem sehr langsamen CO_2-Strom (A. Colson, J. **1882.** 257; C. r. **94.** 1316, 1526).

Dicarbosiliciumkohlensäure $Si_2C_3O_2 = Si_2C_2CO_2$ entsteht beim Glühen von gepulvertem Si in einem Kohlentiegel, der behufs Abhaltung des N der Ofenluft von einem andern, aus einer Mischung von Rutil und Kohle hergestellten Tiegel umgeben ist, in einem Schmiedefeuer bei stärkster Weissglut (A. Colson, J. **1882**. 257; C. r. **94**. 1316, 1526). Auch eine Fe-haltige Verbindung Si_2CFe_3 lässt sich auf ähnliche Weise, nämlich bei Anwendung eines starken Fe-Drahtes in einem Gemenge von Si und Kohle herstellen (A. Colson l. c.).

Tetracarbosiliciumsulfid Si_4C_4S entsteht neben Siliciummonosulfid und Siliciumoxysulfuret beim Ueberleiten von CS_2-Dampf über in einer Porzellanröhre befindliches zur Weissglut erh. Si. Der hierbei im Schiffchen befindliche (nicht sublimirte) Theil wird mit siedender Kalilauge von Si und mit HFl von Schwefelsiliciumverbindungen befreit. Grünliches Pulver, zersetzt sich mit siedender HFl unter Entwickelung von H_2S. Bildet im O-Strome oxydirt Dicarbosiliciummonoxyd (A. Colson, J. **1882**. 257; C. r. **94**. 1316, 1526).

Dicarbosiliciumstickstoff C_2Si_2N bildet sich, wenn Si bei Gegenwart von Kohle und N erh. wird (siehe Siliciumstickstoff) und wird dargestellt durch Erhitzen von Si im CN- oder bei Gegenwart von Kohle oder einer C-haltigen Substanz im N-Strome (Schützenberger und Colson, J. **1881**. 202; C. r. **92**. 1508). Als diese Verbindung wird von Schützenberger und Colson das Wöhler und Deville-sche Stickstoffsilicium (siehe dieses) gedeutet.

Richard Lorenz.

Titan.

Ti; AG. 48,0 (Meyer und Seubert 50,25); W. 4.

Geschichtliches. W. Gregor (Cr. A. **15.** 1791 [1] 40, 103) untersuchte einen in Cornwall im Kirchspiele Menacan sich findenden schwarzen Sand, und entdeckte in demselben eine neue Erde (Titansäure). Das Mineral, in welchem diese vorkam, nannte er Menaccanit, das der Erde zu Grunde liegende Metall bezeichnete Kirwan als Menachine. Hierauf fand Klaproth 1795 in einem Mineral aus Ungarn, dem sogen. rothen Schörl, eine neue Erde, welche er Titanerde benannte (Klaproth, Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper **1.** 233). Dieselbe Erde fand er dann wieder bei der „Untersuchung eines neuen Fossils aus dem Passauischen" (Beitr. **1.** 245). Ebenso fand er sie bei der „chemischen Untersuchung zweier Titanerze", wovon das eine aus Spanien, das andere aus Aschaffenburg stammte (Beitr. **2.** 222), sowie bei „Untersuchung einiger eisenhaltiger Titanerze" (Menaccanit) (l. c. **2.** 226), womit die Identität der TiO_2 mit der Gregor'schen Menaccaniterde erwiesen war. Endlich fand er sie im Rutil von Arendal: „Untersuchung des derben Titanerzes von Arendal (Beitr. **4.** 153). Lowitz (Cr. A. **31.** 1799. 1) fand Titansäure hierauf auch in einem Mineral aus dem Ural. J. B. Richter (Ueber die neueren Gegenst. der Chemie **10.** 104) untersuchte ebenfalls den Menaccanit und lehrte daraus TiO_2 darstellen. Vauquelin (N. allg. J. d. Chem. Gehlen **5.** 494) bewies endlich 1805, dass auch der Anatas wesentlich aus demselben Oxyd besteht, wie der Rutil. Das Metall wurde vermeintlich von Klaproth (vergl. Lampadius, Cr. A. **25.** 259), ferner von Lampadius (Prakt. chem. Abh. **2.** 124. [1797]; Cr. A. **25.** [1796] 259), von Laugier (1817) (Schw. J. **19.** 60) und Berthier durch Reduktion von TiO_2 mit Kohle als ein gelber Regulus erhalten. Dann hielt Wollaston (Schw. **41.** 83) die in den Schlacken des Eisenwerkes Merthys Tydvil sich findenden kleinen Würfel, welche man bis dahin für Schwefelkies angesehen hatte, für metallisches Ti. Dieses „Hüttenvorkommniss" des Ti wurde damals für um so wichtiger gehalten, „als das metallische Ti in einem entschieden metallischen Zustande noch nicht entdeckt war. Denn selbst Laugier, welcher 1814 eine schätzbare Reihe von Versuchen über das Titanium (A. ch. **89.** 317) bekannt machte und den Vortheil hatte, die Vorarbeiten von Hecht

1792, von Lowitz 1798 und Lampadius 1803 zu benutzen, konnte nur sagen, dass er den goldfarbigen Theil seines Produktes als wirklich reduzirt betrachte" (vergl. Wollaston **1824**; Schw. **41.** 83). Wollaston machte später noch weitere Mittheilungen über das von ihm entdeckte „metallische Titan" der Hohöfen (Schw. **42.** 236 und Gilb. **75.** 220). Mit Rücksicht auf die Entstehungsweise des Wollaston'schen Körpers (sogen. metallisches Ti) durch Reduktion im Hohofen neben Fe, war man so sehr vom elementaren Charakter und von der leichten Zugänglichkeit des Ti überzeugt, dass weitere Reduktionsversuche von. TiO_2 so gut wie aufgegeben wurden, oder wenigstens interesselos erschienen. Die wahre Natur des genannten Hohofenproduktes, somit die Kenntniss des eigentlichen elementaren Ti blieben hierdurch noch lange verborgen. H. Rose zeigte 1823 (Gilb. **73.** 67), dass alles, was man bisher als TiO_2 betrachtet hatte, nicht dieser Körper gewesen sei. „Klaproth hat fast alle Titanfossilien untersucht. In allen seinen Analysen hat er indessen eine Verbindung von Titanoxyd und Kali für reines TiO_2 angesehen". Richter hielt saures titansaures Kali für Titanoxyd. Vauquelin und Hecht hielten saures titansaures Kali für kohlensaures Titanoxyd, welcher Meinung später Klaproth auch beitrat. Nur Laugier hatte eine Methode angegeben, um reine Titansäure zu erhalten. An der elementaren Natur des Wollaston'schen „Titans" wurde indess nicht gezweifelt. Berzelius (P. A. **4.** 3), hielt noch als er Kaliumtitanfluorid durch K reduzirt und ein schwarzes Pulver erhalten hatte, d. h. als er zum ersten Male wirkliches Ti in Händen hatte, nicht für nöthig, diesen Körper näher zu untersuchen, sondern begnügte sich, ihn mit dem Hohofentitan zu vergleichen und die Unterschiede, die er fand, auf den amorphen Zustand seines Ti zu schieben. Erst Wöhler zeigte 1849 (A. **73.** 35), dass das Hohofenmetall von Wollaston neben Ti noch N und C enthalte und als „Cyansticksstofftitan" zu betrachten sei. Ferner bewies er, dass auch alle bisherigen Reduktionsversuche von TiO_2 durch C, in Folge der N-haltigen Ofenluft stets zur Bildung von Cyanstickstofftitan geführt hatten, und nur bei der Reduktion von Kaliumtitanfluorid mittelst K (Berzelius) elementares Ti erhalten werde. Hiernach sind H. Rose und Wöhler als Entdecker der Titansäure bezw. des Ti zu betrachten, während Laugier bereits TiO_2, Berzelius Ti in Händen hatten. Aber auch dieses „metallische amorphe Titan" ist in neuester Zeit nicht ganz unbestritten geblieben (C. Winkler, B. **23.** [2] 2661; vergl. hierüber unter Darstellung).

Vorkommen. Metallisches Ti findet sich nicht in der Natur. In dampfförmigem Zustande ist es wahrscheinlich in der Sonnenatmosphäre enthalten (Cornu, J. **1878.** 185; C. r. **86.** 101, 983). TiO_2 findet sich als Rutil, Brookit und Anatas, Calciumtitanat als Perowskit, Eisentitanat als Titaneisenerz, Menaccanit. Auch Magneteisen enthält häufig kleinere Mengen TiO_2. Daher findet sich Ti in manchen Hohofenschlacken und im Roheisen. Findet sich zuweilen in Meteoriten (Mont-rejah und Aumale) und bildet nach dem Schmelzen derselben Cyanstickstofftitankryst. Findet sich ferner in Titanit, Guarinit, Schorlomit, Keilhauit, Tscheffkinit, Mosandrit, Euxenit, Aeschinit, Polykras, Blomstrandit, Pyrochlor, Yttrotitanit, Polymignit, Mengit, Warwickit,

Trapp und Basalt, Quarz von Rabenstein, Korund von Piemont, in manchen Amphibolen, Sericit, Achmit, Hyalomelan, Chrysolith, in manchen Glimmern, seltener in Granat, Vesuvianit. In den meisten Bodenarten, in manchen Thonen, im Mineralwasser von Neyrac.

Darstellung. Durch Reduktion von TiO_2. Die Darstellung von Ti durch Reduktion mit C, Na, Mg etc. hat bis jetzt wohl nicht zum Ziele geführt. 1. Die ältesten Autoren schrieben vor, TiO_2 mit Kohle bei heftiger Weissglut im Ofenfeuer zu reduziren. Hierbei bildet sich jedoch (Wöhler) niemals metallisches Ti, sondern stets Cyanstickstofftitan. Klaproth (Cr. A. 25. 230 bei Lampadius), Rose und Hecht (daselbst) erhielten einen goldfarbenen Ti-Regulus durch Reduktion von TiO_2 mit Kohle im Kohlentiegel (Lowitz, Cr. A. 1799. 1. 183). Lampadius (Prakt.-chem. Abh. 2. 124) mengte TiO_2 mit Leinöl zu einer Paste, brachte dieselbe in einen mit Kohle ausgefüllten Thontiegel und schmolz unter einer Decke von Glaspulver 1½ Stunden bei starker Glühhitze. Er erhielt einen sehr spröden Regulus in zusammenhängender Kugel von dunkelkupferbrauner Farbe (Cyanstickstofftitan). In derselben Weise erhielt Laugier (Schw. 19. 63) einen gelbglänzenden Regulus (ebenfalls Cyanstickstofftitan), welchen er, sowie Vauquelin und Hauy, die ihn untersuchten, für metallisches Ti hielt. Die Versuche von Berthier fielen ebenso aus. — 2. Mittelst Na erhält man stets ein Titanoxydul (O. v. d. Pfordten, B. 22. 2072). Durch Reduktion von TiO_2 mittelst Mg bildet sich ebenfalls (auch bei Anwendung von Mg im Ueberschuss) stets nur TiO, niemals Ti (C. Winkler, B. 23. 2660). — 3. Junot (J. 1853. 325) gibt an, durch Reduktion einer Lsg. (erhalten durch Lösen von Kaliumtitanit in kochender H_2SO_4, Eindampfen bis zur Teigkonsistenz und Ausziehen des Rückstandes mit einer Lsg. von Na_2SO_4) vermittelst Elektrolyse Ti als silberweissen Ueberzug auf anderen Metallen erhalten zu haben. — 4. Im elektrischen Ofen von Moissan gibt TiO_2 bei einem Strom von 50 Volt und 25 Ampère schöne, schwarze, prismatische Kryst., welche das Aussehen und die Zusammensetzung von Titanmonoxyd haben. Durch einen stärkeren Strom (45 Volt und 100 Ampère) schmilzt dieses Monoxyd zunächst, zersetzt sich dann und verflüchtigt sich (H. Moissan, Ch. C. 1893. 1. 199; C. r. 115. 1034).

Durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Na und anderen Metallen. 1. Die Angabe von Robinson und Hutchins (J. 1884. 438), wonach beim Erwärmen von $TiCl_4$ im Einschlussrohr auf 130 bis 150° mit metallischem Na Ti entstehen soll, scheint nicht richtig zu sein, oder bedarf wenigstens weiterer Bestätigung. Nach O. v. d. Pfordten (A. 237. 223) bildet sich hierbei Titandichlorid, welches man mit Alk. extrahiren kann. — 2. Dagegen erhält man Ti durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Na im geschlossenen schmiedeeisernen Gefässe (Nilson und Pettersson, O. 1. 25). Die Methode, welche hierbei angewandt wird, ist die zur Darstellung des Be von diesen Autoren ersonnene. Man nimmt einen auf der Drehbank geformten Cylinder aus weichem Fe, Länge 130 mm, Durchmesser 70 mm, Höhlung im Durchmesser 35 mm und 110 mm Tiefe, welchen man mit einer starkwandigen eisernen Schraube luftdicht verschliessen kann, füllt mit Na und dem zu reduzirenden Chloride, verschliesst und erh. im Windofen bei Rothglut (Nilson und

Pettersson, P. A. [2] 4. 566). Das so erhaltene Metall besteht aus kleinen, gelb oder bläulich angelaufenen Lamellen oder Stücken. Es ist frei von Fe, entwickelt mit NaOH nur Spuren von NH_3, enthält aber O, und zwar ergaben 0,1708 g desselben 0,2723 g TiO_2, d. i. wenn Ti 48 und O als TiO_2 vorhanden, 94,73 Ti und 5,27 TiO_2 (Nilson und Pettersson, O. 1. 32) (siehe unten). — 3. Wird $TiCl_4$ im H-Strom und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Si bei Weissglut geleitet, so erhält man kubische stahlweisse und sehr harte Kryst. B und verschiedene andere Metalle lassen sich ebenfalls anwenden, Fe und Sb nicht. Die bei dieser Reaktion erhaltenen Kryst. sind schwierig angreifbar und bestehen wahrscheinlich aus reinem Ti. Da immer dieselben Kryst. erhalten werden, einerlei, welches Metall zur Reduktion angewandt wird, so handelt es sich jedenfalls nicht um Legirungen (H. Levy, Ch. C. 1890. 2. 333; C. r. 110. 1368).

Durch Reduktion von Titanfluorkalium mit Na oder K. 1. Erh. man Titanfluorkalium mit K gelinde, so wird es unter lebhafter Feuererscheinung reduzirt. Beim Auflösen des Reaktionsproduktes in H_2O wird Ti in Form eines schwarzen Pulvers erhalten (Berzelius, P. A. 4. 3; Wöhler, A. 73. 34). — 2. Man schiebt in ein zuvor mit H gefülltes Rohr von Porzellan oder Glas zwei Schiffchen, das eine gefüllt mit Fluortitankalium, das andere mit Na, und erh. letzteres allmählich zum Glühen, während man einen Strom von getrocknetem und luftfreiem H durch das Rohr gehen lässt, so dass das Na dampfförmig zu dem Ti-Salz geführt wird. Nach dem Erkalten wird die Masse mit viel warmem H_2O behandelt (Wöhler und Deville, A. 103. 230). — 3. Man erh. 2 Thle. grobstengeliges Na mit einem Gemenge von 6 Thln. Fluortitankalium und 3 Thln. NaCl auf dem Sandbade im Glaskolben unter fortwährendem Durchleiten von H bis zur völligen Verflüssigung des Na. Der Kolben wird nun rasch verkorkt und bis zum Erkalten heftig geschüttelt, so dass sich das Na durch die ganze Menge gleichmässig vertheilt. Darauf wird die Mischung mit 10 Thln. Zn-Pulver innig gemengt, unter einer Decke von NaCl bis zum starken Sieden des Zn geschmolzen und dann langsam erkalten gelassen. Nach dem Lösen des Zn in HCl resultirt ein graues Pulver (V. Merz, J. pr. 99. 157).

Angesichts der bisher bekannt gewordenen Methoden zur Darstellung von metallischem Ti entsteht die Frage, ob es überhaupt bis jetzt gelungen ist, dieses Element zu isoliren, resp. in reinem Zustande zu erhalten. 1. Dass die älteren Versuche durch Reduktion von TiO_2 mit C im Tiegel (Klaproth, Rose, Hecht, Lowitz, Lampadius u. A.) N-haltiges Ti (oder Cyansticksofftitan) ergeben haben, ist seit der Untersuchung des Wollaston'schen „Hohofentitans“ durch Wöhler (A. 73. 49) kaum zweifelhaft. Die grosse Verbindungsfähigkeit des Ti mit N (siehe unten) und C lässt es begreiflich erscheinen, dass in der N- und C-haltigen Atm. der angewandten Kohlenöfen, in Folge der Durchlässigkeit der Tiegel für die Feuergase niemals reines Ti erhalten werden kann. Die Reduktion von TiO_2 mittelst Na geht nur bis zum Monoxyd vor sich, wie v. d. Pfordten (B. 22. 2072) nachgewiesen hat. Sehr streng ist der Beweis der Unvollständigkeit dieser Reduktion von TiO_2 mittelst Mg durch

C. Winkler erbracht worden. Man erhält selbst bei grossem Ueberschuss von Mg stets ein Gemenge von TiO mit $MgTiO_3$. Die Reaktion verläuft niemals nach: $TiO_2 + 2Mg = 2MgO + Ti$, sondern im Wesentlichen nach: $2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$. Die nach dieser Gleichung berechnete Zusammensetzung des Reaktionsproduktes stimmt in der That mit dem analytischen Befunde überein (C. Winkler, B. **23.** [2] 2660). Ueber das Verfahren von Junot liegen bisher keine Bestätigungen vor. Die Reduktion von TiO_2 im elektrischen Kohlenbogen geht ebenfalls nur bis TiO vor sich (vergl. oben Moissan). Hiernach ist es höchst unwahrscheinlich, dass elementares Ti bisher durch Reduktion von TiO_2 erhalten worden ist.

2. Das von Merz durch Reduktion von Kaliumtitanfluorid mit Na (siehe oben) erhaltene Ti erwies sich als N-haltig. Schüller und Wartha fanden in demselben (durch abnorme Abweichung der spez. Wärme vom Dulong-Petit'schen Gesetz zur Untersuchung veranlasst) grosse Quantitäten von N, welche bei der Behandlung mit NaOH als NH_3 entwichen. Auch das Fluortitankalium, aus welchem Merz das Ti dargestellt hatte, erwies sich, wenn gleich in geringerer Menge, als N-haltig. Die Zusammensetzung des Ti von Merz entsprach sogar annähernd der Formel TiN_2, jener Verbindung, welche zuerst von Wöhler dargestellt wurde (Schüller und Wartha, B. **8.** 1016; vergl. übrigens hiergegen V. Merz, B. **8.** [2] 1294). Selbst bezüglich des Ti, welches Berzelius, Wöhler und Deville durch Reduktion von Fluortitankalium mittelst K oder Na erhalten haben, können Zweifel obwalten. C. Winkler wiederholte diese Darstellungsmethode, um festzustellen, ob sich Titanmagnesium (welches sich nach seinen Beobachtungen durch Reduktion von TiO_2 mittelst Mg unter keinen Bedingungen bildete) durch Zusammenschmelzen von Mg mit Ti erhalten werden könne. Die beiden Substanzen blieben jedoch ohne alle Einwirkung auf einander, so dass Winkler (zugleich im Anschlusse an seine Beobachtungen über die Reaktion zwischen TiO_2 und Mg [vergl. oben]) zu dem Resultate kommt: „dass das vermeintliche Ti wahrscheinlich gar nicht das Element, sondern ein niedriges Oxyd desselben sei, wohl erst entstanden durch die Einwirkung von H_2O auf das ursprüngliche Reaktionsprodukt. Vielleicht hat es aus gleichem Grunde bis jetzt noch nicht gelingen wollen, das Ti kryst. zu erhalten, wenn man sein Pulver mit Zn (Merz) oder mit Al zusammenschmolz“ (vergl. auch Polis, Ch. Z. **1890.** 1003; C. Winkler, B. **23.** [2] 2661).

3. Das von Nilson und Pettersson durch Reduktion von $TiCl_4$ mittelst Na in der eisernen Bombe (vergl. oben) dargestellte Ti gab bei der Oxydation zu TiO_2 einen zu kleinen Werth für letztere, indem 0,1708 g Substanz zu 0,2723 g TiO_2 oxydirt wurden. Mit Ti = 48 berechnen sie unter Annahme, dass ihr Produkt durch TiO_2 verunreinigt sei, einen Gehalt von 5,27% an TiO_2. Indess gelangen sie unter dieser Annahme bei der Berechnung der spez. Wärme des Ti aus ihren Versuchen mit dem genannten Reduktionsprodukte und denen mit TiO_2 zu Zahlen, welche mit Rücksicht auf das Dulong-Petit'sche Gesetz die Abnormität zeigen, dass die Atomwärme von Ti bereits bei 400° wesentlich zu hoch liegen würde. Diese Abweichung dürfte die Vermuthung nahe legen, dass die Verunreinigung des Ti doch einen höheren Prozentsatz ausmachte, als sich unter Annahme von TiO_2 als

Verunreinigung ergibt. Und im Hinblick auf die vielfach begründete Vermuthung, dass die bisherigen Ti-Präparate alle durch TiO wesentlich verunreinigt seien, wäre es immerhin nicht ausgeschlossen, dass das Ti von Nilson und Pettersson statt durch einen geringen Gehalt an TiO_2, durch einen wesentlich grösseren an TiO resp. noch O-ärmerer Oxydationsstufen (Ti_2O etc.) verunreinigt gewesen sein könnte.

Die Garantie der Reinheit der Levy'schen Titankryst. ist bisher weder durch eine chemische Analyse noch durch Beobachtung einer physikalischen Eigenschaft erbracht.

Eigenschaften. Zur Bestimmung der spez. Wärme benutzten Nilson und Pettersson (J. 1887. 1. 457; O. 1. 34) ein aus $TiCl_4$ mittelst Na in der eisernen Bombe (vergl. oben) dargestelltes Präparat und das Eiskalorimeter. Sie erhielten folgende Zahlen:

t	Spez. Wärme	AW.	t	Spez. Wärme	AW.
100—0	0,1125	5,40	301,5—0	0,1485	7,13
211—0	0,1288	6,18	440—0	0,1620	7,77

Das aus Fluortitankalium mit K reduzirte Ti ist nach dem Behandeln mit H_2O ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahle metallischen Strich annimmt. Es wird nicht von HFl gelöst, wohl aber von einem Gemenge von HFl mit HNO_3 (Berzelius, P. A. 4. 3). Metallisches Ti ist ein dunkelgraues, unkryst. Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch H reduzirten Fe. Bei 100facher Vergrösserung sieht man, dass es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Fe hat. Auch durch Druck nimmt es keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer ausserordentlich glänzenden Feuererscheinung und in eine Flamme gestreut, verbrennt es mit blendendem Glanze. Mit Pb_3O_4 oder CuO vermischt und erh. verbrennt es heftig, desgleichen im O-Gase und im Cl-Gase, welches aber bei gewöhnlicher T. nicht darauf wirkt. Zersetzt H_2O schon bei 100°, wird von HCl unter lebhafter H-Entwickelung gelöst. Die Lsg. enthält Chlorür und gibt mit NH_3 einen schwarzen Niederschlag, welcher alsbald H entwickelt, blau wird und dann in weisses Oxyd TiO_2 übergeht (Wöhler, A. 73. 48). Br (Duppa) und J (Weber) vereinigen sich bei höherer T. mit Ti zu Bromid und Jodid. N vereinigt sich direkt mit Ti zu Titanstickstoff, bei Gegenwart von C entsteht bei sehr hoher T. unter Lichtentwickelung Kohlenstickstofftitan (Wöhler und Deville). Bildet mit trockenem HCl-Gas Chlorid (Merz). Verd. H_2SO_4, HNO_3 oder Essigsäure greifen schon in der Kälte an, H_2SO_4 und HNO_3 in der Wärme unter H-Entwickelung (Merz). Konz. heisse H_2SO_4 oxydirt es unter Entwickelung von SO_2, heisse konz. HNO_3 unter NO-Entwicklung zu TiO_2 (Merz). Bei Oxydation von Ti mit HNO_3 vom SG. 1,25 bleibt viel TiO_2 ungelöst zurück (Weber). Wässerige HFl löst Ti unter Schäumen fast augenblicklich (Merz).

Atomgewicht. 1. Das AG. des Ti wurde zuerst von H. Rose bestimmt. Er erhielt aus 1,017 Schwefeltitan 0,757 TiO_2, woraus sich berechnet Ti = 61,5. Indess machte Rose selbst später darauf aufmerksam, dass sein Schwefeltitan (erhalten durch Glühen von TiO_2 im

CS_2-Dampfe) schon TiO_2 enthalten habe und dass somit das AG. des Ti hiernach sich zu hoch ergab. Rose bestimmte hierauf das AG. durch Zersetzung von $TiCl_4$ mit H_2O, Fällen durch NH_3 und $AgNO_3$, wobei sich aus vier Bestimmungen (einer grösseren Versuchsreihe) im Mittel Ti = 48,28 (AgCl = 143,387, Cl = 35,457) oder Ti = 48,20 (O = 16) ergab (H. Rose, Gilb. **73.** 135; P. A. **8.** 177; **15.** 145). — 2. Veranlasst durch D.-Bestimmungen des $TiCl_4$ durch Dumas, welche das von Rose bestimmte AG. zweifelhaft erscheinen liessen, wiederholte Mosander nach einer im Einzelnen nicht näher angegebenen Versuchsreihe die AG.-Bestimmung und fand Ti = 46,39 bis 48,34 in neun Versuchen, woraus sich das Mittel ergibt: Ti = 47,33 (O = 16) (Mosander, Bihang **1829.** 222). — 3. Pierre analysirte $TiCl_4$ durch Titriren mit Ag und fand Ti = 50,365 (Ag = 107,93, Cl = 35,457), im Mittel von drei Versuchen Ti = 50,39 (O = 16) (Pierre, J. **1847/48.** 401; A. ch. [3] **20.** 257). — 4. Demoly bestimmte sowohl die zur Fällung des Cl in $TiCl_4$ erforderliche Ag-Menge, sowie das daraus erhaltene TiO_2. Er berechnete Ti = 56,51 (AgCl und Cl wie oben) (Demoly, J. **1849.** 270; C. r. **25.** 82). — 5. Clarke (Constants of nature 5, J. **1881.** 6) berechnete aus den vorhandenen Daten Ti = 49,85 (H = 1). — 6. L. Meyer und K. Seubert (Die Atomgewichte der Elemente) berechnen aus den vorhandenen Daten Ti = 50,25 (H = 1). — 7. Thorpe zersetzte $TiCl_4$ durch Kochen mit H_2O in geschlossenen Gefässen und fällte das ausgetretene Cl durch Ag-Lsg. mit den bekannten Vorsichtsmassregeln. Als Mittel aus acht Versuchen (erste Serie) ergab sich Ti = 48,021 (H = 1), aus weiteren fünf Versuchen (zweite Serie) ergab sich Ti = 48,018. Nach einer zweiten Methode (dritte Serie) zersetzte er ebenfalls $TiCl_4$ durch H_2O, verdampfte die Lsg. zur Trockne und führte den Rückstand durch Glühen in TiO_2 über. Es ergab sich Ti = 47,970 (Mittel aus sechs Versuchen) (für O = 16 berechnet sich hieraus Ti = 48,00) (Thorpe, J. **1883.** 46; Ch. N. **48.** 251; B. **1883.** 3014; J. **1884.** 54; Proc. R. Soc. **36.** 43). In einer weiteren Reihe von Versuchen fällte Thorpe $TiBr_4$ mit der Lsg. eines bestimmten Gewichtes Ag, wobei sich Metatitansäure nicht bildet, Ferner zersetzte er $TiBr_4$ direkt mit $AgNO_3$ von bekanntem Gehalt, und endlich wurde die durch H_2O in Titansäure verwandelte Masse zur Trockne gedampft, mit NH_3 versetzt und stark bis zur Gewichtskonstanz im Porzellantiegel geglüht. Die Resultate sind mit den mit $TiCl_4$ erhaltenen so gut wie identisch: Ti = 48,031, 48,057, 47,989, im Mittel Ti = 48,026 (H = 1). Diese Zahl gibt mit der früher gefundenen ein Mittel von Ti = 48,013 (H = 1).

Valenz und Verbindungsformen. Ti tritt in seinen Verbindungen stets vierwerthig auf. Die ges. Verbindungen leiten sich wie bei C und Si vom Typus TiH_4 ab, während diese Verbindung selbst nicht bekannt ist (TiO_2, TiS_2, $TiCl_4$ etc.). Eine Verkettung von Ti-Atomen unter einander (Aethan- und Aethylentypus) ist vorhanden (Ti_2O_3, Ti_2O_2, Ti_2Cl_6, Ti_2Cl_4), indessen nimmt die Atomverkettungsfähigkeit in der Reihe C, Si, Ti sehr stark ab.

Erkennung. Ti wird als Titansäure aus deren Lsg. durch HN_3 oder Ammoniumacetat vollständig gefällt. Die verd. Lsg. in H_2SO_4

koagulirt in der Wärme vollständig. Bei Anwesenheit von Fe_2O_3 fällt dieses mit aus. Saure Titansäurelsgn. werden durch Zn violett gefärbt, in konz. Lsg. entsteht ein violetter Niederschlag, der allmählich weiss wird. Saure Titansäurelsgn. nehmen mit H_2O_2 eine gelbe bis tiefrothgelbe Färbung an, feste gefällte Titansäure wird hierbei citronengelb (vergl. TiO_3). Ae. nimmt die Färbung nicht an. Mit der Flüss., welche bei Einwirkung von wässeriger H_2SO_3 auf Zn-Spähne entsteht ((Hydroschweflige Säure Schützenberger, unterschweflige Säure Bernthsen) nicht aber mit H_2SO_3 oder dithioniger Säure erhält man in sauren Titansäurelsgn. sofort eine intensiv rothe Färbung, welche gelb wird und allmählich verblasst und bei erneutem Zusatz des Reagenz wieder auftritt. Die Färbung geht nicht in Ae. über. TiO_2 oder dessen Verbindungen geben mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme gelbe, in der Kälte violette (bei Gegenwart von Fe blutrothe), in der Oxydationsflamme farblose Perlen. Ti-Verbindungen in der Oese eines Pt-Drahtes in schmelzendem Na_2CO_3 gelöst bilden im inneren Theil einer etwas leuchtenden Bunsenflamme nach Verflüchtigung des Na kupferrothes Cyanstickstofftitan. Zur mikroskopischen Prüfung dient die Fällung von Titansäurelsg. in HFl durch K-Salze oder durch Rubidium- und Cäsiumchlorid.

Titan und Sauerstoff.

Ausser einem dem CO_2 und SiO_2 entsprechenden Säureanhydrid TiO_2 bildet Ti mit O Titansesquioxyd Ti_2O_3 und Titanmonoxyd TiO (Ti_2O_2). Andere Oxydationsstufen sind ferner TiO_3 (Titansuperoxyd), Ti_3O_4, Ti_2O_5 und Ti_7O_{12}.

Titansäureanhydrid.

Titansäure, Titandioxyd.

TiO_2; MG. 80; 100 Thle. enthalten 60,0 Ti, 40,0 O.

Geschichtliches. TiO_2 („Menachineerde" von Mac Gregor 1789 und Kirwan) wurde 1794 von Klaproth im Rutil gefunden und 1796 mit der Menachineerde identifizirt. 1823 von Rose zuerst rein dargestellt (vergl. unter Ti Geschichtliches).

Vorkommen im Allgemeinen. Findet sich mehr oder weniger rein als Rutil, Brookit und Anatas; ferner in den titansauren Salzen: Titaneisen (Menaccanit, Eisentitanat), Perowskit (Kalkeisentitanat), Titanit (Calciumtitansilikat), Schorlomit (Calciumtitaneisensilikat), Yttrotitanit (Calciumyttriumtitaneisenaluminiumsilikat). Auch Magneteisenstein enthält häufig etwas Titansäure. Findet sich auch im Trapp und Basalt (Apjohn, Ch. N. **26**. 183; Russel, C. r. **77**. 1103), in vielen Bodenarten, im Thon von Grossalmerode (Salm-Horstmar, J. pr. **54**. 129; J. **1851**. 698) und in anderen Thonen (Riley, J. **1862**. 591); in Mineralwässern: von Neyrac, Dep. d'Ardèche (Magade, J. **1852**. 757; O. Henry, J. **1853**. 674, 717). Die Angabe

von Brett und Bird (P. A. **34.** 518; J. pr. **4.** 493), dass hessische Tiegel bis zu 30% TiO_2 enthalten, wurde von Wöhler und Schwarzenberg (P. A. **35.** 507), Erdmann (J. pr. **4.** 496) und Herberger (Rep. **55.** 62) widerlegt.

Krystallisirtes Titansäureanhydrid.

Vorkommen. Findet sich tetragonal als Rutil, rhombisch als Brookit, tetragonal octaëdrisch oder tafelförmig als Anatas.

a) Als Rutil. Im Quarz eingewachsen in Nordamerika (F. Alger, J. **1850.** 703; Sill. Am. [2] **10.** 77; Ph. C. **1850.** 744; O. P. Hubbbard, J. **1850.** 703; Sill. Am. [2] **10.** 350), als schwarzer Rutil (Nigrin) im Gneiss und Glimmerschiefer zwischen Hohenthann und Thannhausen in der Oberpfalz (H. Müller, J. **1852.** 847; J. pr. **58.** 183; J. Min. **1852.** 367); in Brasilien (N. v. Kokscharow, J. **1853.** 787); in Modriach und Ligist, Steiermark (J. **1871.** 1141); in Gemeinschaft mit Anatas und Adular, zersetztem Kalkspath, sowie in flaserigem Gneiss im Rauris (A. Schrauf, J. **1872.** 1096; Min. Mitth. **1872.** 195; in inniger Verwachsung mit Eisenglanz, welche eine gleichzeitige Bildung beider Mineralien voraussetzt (G. vom Rath, J. **1874.** 1242; P. A. **152.** 21; J. Min. **1874.** 865); als Paramorphose nach Brookit (G. vom Rath, J. **1876.** 1226; P. A. **158.** 407; J. Min. **1876.** 397); mit Anatas am Berge Cavradi bei Tavetsch (G. vom Rath, J. **1875.** 1205; A. B. **1875.** 536; J. Min. **1876.** 64); als Ilmenorutil im Ilmengebirge (Kokscharow, J. **1857.** 661); im diamantführenden Sande in Brasilien (Damour, J. **1857.** 661); im Binnenthale bei Wallis (Hessenberg, J. **1858.** 688); im Dolomit vom Campo longo (Kenngott, J. **1859.** 774); eingeschlossen in Bergkrystall aus der Gegend des Rhonegletschers in Oberwallis (Wiser, J. **1860.** 750; J. Min. **1860.** 784); am Graves Mount, Lincoln County, in Georgia (Haidinger, J. **1860.** 751; A. W. **39.** 5); als Begleiter des Euklas in den Goldseifen des Flusses Sanarka (Gouvernement Orenburg) (Kokscharow, J. **1860.** 751); in Snarum in Norwegen (Scheerer, J. **1860.** 751; A. **102.** 179); bei Saint-Yrieix in Frankreich. In diesen Rutilen findet sich 0,323% Vanadinsäure und 0,486% Molybdänsäure (St. Claire Deville, J. **1861.** 977; A. ch. [3] **59.** 342); findet sich ferner in Magnet-Cove, Arkansas (Hessenberg, J. **1863.** 801). Pseudomorphose nach Anatas in den Goldseifen des Flusses Sanarka (Kokscharow, J. **1863.** 849). Ilmenorutil findet sich auch an der Südseite des Ilmensees unweit der Blumowskoigrube; im Granit mit Topas, Phenakit und Beryll am See Argajasch (Jeremejew, J. **1877.** 1277; Z. Kryst. **2.** 504); in Modriach, in Gastein und in Bruck a. d. Mur (V. Hansel, J. **1878.** 1214; Z. Kryst. **3.** 97; J. Min. **1878.** 528); als mikroskopischer Gemengtheil verschiedener Gesteine (Sauer, J. **1879.** 1188; J. Min. **1879.** 915; J. **1880.** 1412; J. Min. 1880. **1.** 94, 279; Cossa, J. **1880.** 1412; J. Min. 1880. **1.** 162; Werveke, J. **1880.** 1412; J. Min. 1880. **2.** 281; A. Pichler und J. Blaas, J. **1881.** 1421; Cathrein, J. **1881.** 1421; J. Min. 1881. **1.** 169; Götz und Werveke, J. **1881.** 1421; Sauer, J. Min. 1880. **1.** 227); in gitterförmigen Aggregaten im Phlogopit von Ontario, Canada (F. Sandberger, J. **1882.** 1528; J. Min. 1882. **2.**

192); an der Rosswandspitze im Stillupthal, Tirol (Zepharowich, J. **1882**. 1528; Z. Kryst. **6**. 238); als mikroskopischer Einschluss im Diamant (Behrens, J. **1884**. 1898; Z. Kryst. **9**. 575); in der Umgebung von Freiberg (Stelzner, J. **1884**. 1916; J. Min. 1884. **1**. 271); in der Chromerzlagerstätte von Tjoplyie Kljuci (warme Quellen) bei dem Hüttenwerk Kassli, Ural (Arzruni, J. **1884**. 1916; Z. Kryst. **8**. 330); im Magneteisen von Tiroler Gesteinen (Cathrein, J. **1884**. 1918; Z. Kryst. **8**. 321); gemeinschaftlich mit Zinnstein (Miklucho-Moclay, J. **1885**. 2270; J. Min. 1885. **2**. 88); Johnsons Mill, Alexander County, Nordkarolina (Hidden, J. **1886**. 2240). Findet sich ferner in Böhmen, Sobeslau, im Böhmerwaldgneiss, im böhmisch-mährischen Urgebirge (Katzer, Ch. C. 1888. **1**. 493); im Kalklager von Riemendorf bei Löwenberg, Reg.-Bez. Liegnitz (C. Hintze, Ch. C. 1888. **1**. 677); in Form von Nadeln in Thonen (J. H. Teall, Ch. C. **1888**. 902); in dem Muschelkalk bei Jena (Liebetrau, Ch. C. 1890. **2**. 601); in den Blackhills in Pennigton County, Nordamerika, als schwarzer Rutil (Headden, Ch. C. 1891. **1**. 726); im Sande von Dattas bei Diamantina in Brasilien, begleitet von Anatas und Brookit (Hussak, Ch. C. 1892. **2**. 931); in einem fleischfarbenen, aus Orthoklas entstandenen Quarz von West Cheynne Cañon, El Paso County, Colorado (Genth und Pennfield, Ch. C. 1892. **2**. 986).

b) als Brookit. In den Goldseifen von Atlän am Ural (Romanowsky und Hermann, J. **1849**. 728); in den Goldseifen von Rutherford County, Nordamerika, in Begleitung von Monazit (Shepard, J. **1849**. 729); in der Goldseife von Atljansk am Ural (Kokscharow, J. **1856**. 839); am Piz Cavradi im Tabetsch, Graubünden (Schrauf, J. **1870**. 1276; J. Min. **1870**. 355), mit Anatas auf Gneiss vom Pfitscher Joch, Tirol (Brezina, J. **1873**. 1151; Min. Mitth. **1873**. 49; J. Min. **1873**. 645); neben Anatas, Quarz und Magnesiaglimmer in einer Druse des Orthoklases von Wolfshau bei Schmiedeberg in Schlesien (Klette, J. **1875**. 1204; Z. geol. Ges. **27**. 442); im diamantführenden Sande in Brasilien (Damour, J. **1857**. 661); im Moderaner Thal (Hessenberg, J. **1858**. 688); als Pseudomorphose nach Sphen (A. Müller, J. **1858**. 745; J. Min. **1858**. 692, 820). Vorkommen in verschiedenen Fundorten G. vom Rath (J. **1861**. 977; P. A. **113**. 430; J. Min. **1861**. 849), als eine Fe-reiche Varietät (Pseudobrookit) im Andesit im Aranyer Berge, Siebenbürgen A. Koch (J. **1878**. 1214; P. Groth, J. **1878**. 1215). Findet sich in den Gneisslagern von Beura, Italien, in geringer Menge (G. Struever, Ch. C. 1890. **1**. 1075), in dem Muschelkalk bei Jena (Liebetrau, Ch. C. 1890. **2**. 601), zu Eichalm bei Pregraten in Tirol, in schönen Kryst. (Zimány, Ch. C. 1891. **2**. 563); in den Cipolinen von Ville-ès-Martin bei Saint-Nazaire, Loire inférieure, ferner in den Porphyriten von Ponchon in der Commune Cercie, Rhône, und den Graniten von Lacourt, Ariège, Frankreich (Lacroix, Ch. C. 1892. **1**. 309); zu Placerville in Kalifornien (Kunz, Ch. C. 1892. **2**. 753), im Sande von Dattas bei Diamantina in Brasilien, begleitet von Rutil und Anatas (Hussak, Ch. C. 1892. **2**. 931); als Kontaktmineral in dem Knotenglimmerschiefer (Silurischer Thonschiefer) (Beck, Ch. C. 1893. **1**. 70).

c) als Anatas. In der Atljansker Goldseife (Kokscharow, J. **1753**. 788); in Begleitung von Albit und Quarz in Tremadoc in Wales

(Dauber, J. **1855.** 915; P. A. **94.** 407); in Gemeinschaft mit Rutil, zersetztem Kalkspath und faserigem Gneiss in Rauris (Schrauf, J. **1872.** 1096; Min. Mitth. **1872.** 195). Vorkommen mit Brookit auf Gneiss vom Pfitscher Joch, Tirol Brezina (J. **1873.** 1151; Min. Mitth. **1873.** 49; J. Min. **1873.** 645); neben Brookit, Quarz und Magnesiaglimmer in einer Druse des Orthoklases von Wolfsbau bei Schmiedeberg in Schlesien (Klette, J. **1785.** 1204; Z. geol. Ges. **27.** 442); in einem oolithischen Eisenerz aus der Steinkohlenformation von Cleveland, England (Wöhler, J. **1867.** 980; Gött. gel. Anzg. **1867.** 274; J. Min. **1868.** 202); am Kollenhorn und der Alp Lercheltiny im Binnenthale (Klein, J. **1872.** 1096; Jb. Min. **1872.** 900); als Ueberzug auf Adular, Rutil und Eisenglanz vom Berge Cavradi im Tavetsch (G. vom Rath, J. **1875.** 1205; A. B. **1875.** 536; J. Min. **1876.** 64); im diamantführenden Sande von Brasilien (Damour, J. **1857.** 661); in Gemeinschaft mit Rutil, Bergkrystall, Adular, Albit und erdigem Chlorit in dem Griesernthale (D. F. Wiser, J. **1863.** 801; J. Min. **1863.** 697); im goldführenden Sande von Burke County, Nordcarolina (Hidden, J. **1881.** 1360; Sill. Am. [3] **21.** 160; Z. Kryst. **5.** 514); als Zersetzungsprodukt von Titanit, Dorf Tavacly, Gebirge Chigri-dagh, Landschaft Troja (Diller, J. **1883.** 1841; J. Min. 1883. **1.** 187); in der Umgebung von Freiberg (Stelzner, J. **1884.** 1916; J. Min. 1884. **1.** 271); mit Quarz Brand bei Oberhof, Thüringen (Luedecke, J. **1885.** 2271; Z. Kryst. **10.** 200). Findet sich in Thonen (Teale, Ch. C. **1888.** 902); in dem Muschelkalk bei Jena (Liebetrau, Ch. C. 1890. **2.** 601); im glimmerführenden Porphyriten von Pranal bei Pont-Gibaut Paly-de-Dôme, ferner in französischen Sedimentgesteinen (Cayeux und Thurach) (Lacroix, Ch. C. 1892. **1.** 309); in Placerville, Kalifornien (Kunz, Ch. C. 1892. **1.** 403, 753); in den Schieferbrüchen von Buckingham County, Virginia (Williams, Ch. C. 1892. **2.** 752); im Sande von Dattas bei Diamantina, begleitet von Rutil und Brookit (Hussak, Ch. C. 1892. **2.** 931).

Bildung. Rutil fand Scheerer (B. H. Z. **1862.** 28) zufällig gebildet in einem Hohofen. Das durch Erhitzen von Stickstofftitan gebildete TiO_2 zeigt unter dem Mikroskop krystallinische Struktur und besitzt wahrscheinlich die Struktur des Rutils (Wöhler, A. **73.** 44).

Darstellung. Die Bildung der drei verschiedenen Modifikationen des kryst. TiO_2 führt zu Gleichgewichtszuständen dieser Formen gegen einander, welche bei sonst gleichen Umständen durch die T. bestimmt werden. Alle drei Modifikationen entstehen durch Anwendung derselben chemischen Reaktionen und können durch Variation der T. nach Belieben erhalten werden. Bei Tn. über 1040° entsteht vorwiegend Rutil, zwischen 1040 und 860° (Sied. des Cd) Brookit, unter 860° Anatas.

a. Darstellung des Rutils. 1. Durch Erhitzen einer Mischung von TiO_2 mit B_2O_3 oder Phosphorsalz auf sehr hohe T. (Ebelmen, J. **1851.** 12, 15; C. r. **32.** 230; A. ch. [3] **33.** 34; A. **80.** 205; J. pr. **55.** 342; **56.** 143). Die künstlichen Rutilkryst. von G. Rose (dargestellt durch Erhitzen von TiO_2 in Phosphorsalz) (J. **1867.** 7; A. B. **1867.** 129, 1150; J. pr. **101.** 217; **103.** 385) waren nicht, wie A. Knop (A. **157.** 365; J. **1871.** 319) annahm, Phosphorsäuretitansäure, sondern phosphorsaures

titansaures Natron (Wunder, J. pr. [2] **4.** 347; J. **1871.** 323). Beim längeren Schmelzen mit Borax verwandelt amorphes TiO_2 sich leicht in schön kystallisirenden Rutil, der theils in langen, feinen Prismen als Sagenit, theils in knieförmigen Zwillingen auftritt (G. Rose, A. Knop). Bei Anwendung eines Gemenges von Borax und Phosphorsalz sind die Enden der Prismen besonders regelmässig ausgebildet (G. Rose). — 2. Aus schmelzendem K_2CO_3 kryst. amorphes TiO_2 als rother, durchsichtiger Rutil, wenn man durch anhaltende Hitze das Alkali theilweise verdampft (Ebelmen, J. **1851.** 15; C. r. **32.** 710). — 3. Man erhält ihn ferner durch Erhitzen eines Gemenges von TiO_2 und SnO_2 zur Rothglut, wobei er aber Sn-haltig wird (H. St. Claire-Deville und Caron, J. **1858.** 149; C. r. 46. 920; J. **1861.** 6; C. r. **53.** 161). — 4. Bildet sich ferner durch Einwirkung von Wasserdampf auf $TiCl_4$ oder $TiFl_4$ bei sehr hoher T. (bei niedrigeren Tn. werden zunächst Brookit, dann Anatas gebildet) (Daubrée, J. **1849.** 11; C. r. **29.** 227; Hautefeuille, C. r. **57.** 148; A. ch. [4] **4.** 129; Bl. **5.** 558; A. **129.** 215). — 5. Durch heftiges Glühen im HCl-Gas werden sowohl aus amorphem TiO_2, wie auch aus vielen TiO_2-haltigen Gemengen Rutilkryst. gebildet. Auch scheiden sich diese Kryst. aus, wenn man $TiCl_4$ zugleich mit HCl, Wasserdampf und Luft durch ein glühendes Rohr leitet. — 6. Unter dem Einfluss von HFl kryst. amorphes TiO_2 bei sehr hoher T. als Rutil, bei niedrigerer als Brookit, bei noch niedrigerer als Anatas (Hautefeuille l. c.). Beim Glühen von TiO_2 in HCl erhielt H. Deville (J. **1861.** 6; C. r. **53.** 161) quadratische, glänzende, durch ein niedriges Titanoxyd blaugefärbte Kryst. — 7. Man füllt in ein grösseres Pt-Schiffchen ein Gemenge von titansaurem Kali und KCl und leitet in einem feuerfesten Rohr (Thon, Porzellan) bei lebhafter Rothglut mit Luft gemengten HCl darüber. Man erhält nach dem Erkalten und Ausziehen mit HCl-haltigem H_2O gelbe, achtseitige Prismen. Die Einwirkung von HCl-Gas auf TiO_2-Gemische kann auch in der Art ausgeführt werden, dass man ein Gemenge von 1 Thl. TiO_2 mit 6 Thln. KFl ¼ Stunde lang oder 1 Thl. TiO_2 mit 8 Thln. Flussspath (durch mehrtägiges Stehenlassen mit H_2SO_4 und Waschen mit H_2O gereinigt) 1 bis 1½ Stunden in einem Pt-Tiegel erh., der mit MgO in einen hessischen Tiegel eingebettet ist, während man gleichzeitig durch ein in den Deckel eingekittetes Porzellanrohr einen langsamen Strom von HCl einleitet. Man erhält die gelben, dem Rutil vom St. Gotthard ähnlichen Kryst. durch Ausziehen der Schmelze mit HCl-haltigem H_2O. Rechtwinklige Prismen mit Pyramiden. Bei Anwendung eines Kohlentiegels statt des Pt-Tiegels erhält man metallglänzende, dunkelblaue, rechtwinklige Prismen mit Pyramiden, dem Rutil von Madagaskar ähnlich, etwas Fl-haltig (Hautefeuille, J. **1863.** 211; A. ch. [4] **4.** 131). Auch aus schmelzendem K_2SiFl_6 kryst. TiO_2 bei Einwirkung von HCl als grünlicher Rutil in achtseitigen Prismen, ähnlich dem Rutil von New Jersey (Hautefeuille). Aus einem Gemisch von SiO_2, TiO_2 und $CaCl_2$ erhält man in HCl Sphen, bei Gegenwart von viel TiO_2 bilden sich nebenher Nadeln von Rutil, bei weniger TiO_2 entsteht blätteriger Rutil (Sagenit). Zusatz von Flussspath scheint die Sphenbildung zu beeinträchtigen. Ein Gemenge von 2 Thln. TiO_2, 10 Thln. SiO_2, 25 Thln. K_2SiFl_6 im HCl-Gase bei lebhafter Rothglut liefert gelblichgraue Nadeln, dem Sagenit ähnlich (Hautefeuille). — 7. Man

erhält Rutil ferner durch Ueberleiten von $TiCl_4$ über glühendes Fe_2O_3, indem sich Fe als Fe_2Cl_6 verflüchtigt (Friedel und Guérin, C. r. **82.** 509; Bl. [2] **23.** 289). — 8. Auf nassem Wege bildet er sich durch Erhitzen von amorphem gefälltem Titansäurehydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 200° bei Gegenwart von CO_2 (Sénarmont, A. ch. **1851.** 129). — 9. Man erh. einige Stunden lang in einem Graphittiegel auf ca. 1200° ein inniges Gemisch von 1 Thl. Titaneisen mit 2,5 Thln. Pyrit. Nach dem Erkalten hat man eine leicht zerbrechliche, kryst. Masse, die alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Pyrrhotins hat. Die Masse ist von Hohlräumen durchsetzt, an deren Wandungen sich Rutilkryst. befinden. Durch Behandeln mit verd. HCl kann man dieselben vollständig isoliren. Die künstlichen Rutilkryst. bilden quadratische Prismen, sind einaxig und positiv. Sie sind tiefblau mit lebhaftem Diamantglanz, unschmelzbar vor dem Löthrohr und unangreifbar durch Säuren. Härte 6. SG. 4,28. Erh. man die Kryst. in einer oxydirenden Atm., so nehmen sie die den meisten natürlichen Rutilen eigenthümliche rothe Färbung an (Michel, Ch. C. 1893. **1.** 226).

b. Darstellung des Brookits. In Form von Brookit wird kryst. TiO_2 im Allgemeinen durchaus nach denselben Methoden wie Rutil, nur unter Anwendung weniger hoher Tn. (860 bis 1040°) oder sonstiger etwas veränderter Verhältnisse dargestellt. 1. Beim Durchleiten von $TiCl_4$ mit Wasserdämpfen durch ein hellroth glühendes Pt-Rohr, oder besser bei Anwendung des Gemenges von $TiFl_4$, HFl und HCl (welches durch Einwirkung von HCl-Gas auf schmelzendes K_2TiFl_6 erhalten wird) erhält man stahlblau schillernde und lavendelblau durchscheinende rhombische Brookitkryst. vom SG. 4,1, denen von Miask gleichend. Das Rohr ist vorher mit trockenem H und HCl gefüllt (Daubrée, J. **1849.** 11; C. r. **29.** 227; Hautefeuille, J. **1863.** 212; J. **1864.** 213; C. r. **72.** 148; A. ch. [4] **4.** 129; Bl. **5.** **558**; A. **129.** 215). Man erhält Brookit ebenfalls durch Zersetzen von $TiCl_4$ und HFl (erhalten durch Einwirkung von HCl-Gas auf KFl) durch Wasserdampf im glühenden Rohr. Diese Methode gibt jedoch keine so guten Resultate (Hautefeuille). — 2. Man erh. ein zusammengeschmolzenes, dann wieder gepulvertes Gemisch von Flussspath, TiO_2 und KCl in den Dämpfen von HCl und $SiFl_4$ und leitet hierauf feuchten H hinzu. Die Operation wird in einem irdenen Rohr vorgenommen. Dasselbe zeigt sich an den am stärksten erh. Theilen mit Rutil, an weniger heissen mit Brookitkryst. bekleidet. Wenige Anataskryst. finden sich an den wenigst heissen Stellen des Rohres (Hautefeuille). — 3. Auch bei Zersetzung eines vorher geschmolzenen Gemenges von TiO_2, SiO_2 und K_2SiFl_6 bei dunkler Rothglut durch langsames Einleiten von trockener HCl-haltiger Luft werden Brookitkryst. erhalten (schwarze Kryst. der rhombischen Kombination des Arkansit und blätterige, grünliche Kryst. von Brookit, dem von St. Gotthard gleichend). Man isolirt die Kryst. durch Ausziehen der erkalteten Masse mit schwacher HCl, Abschlämmen der leichteren Theile und Entfernen von SiO_2 durch verd. HFl (Hautefeuille). — 4. Leitet man $TiCl_4$ über glühenden Kalk, so erhält man ebenfalls mikroskopische Kryst. von Brookit (Daubrée, J. **1854.** 9; C. r. **39.** 153; J. pr. **63.** 1).

c) Darstellung des Anatas. Anatas bildet sich nach denselben Methoden wie Rutil und Brookit. Die T. ist jedoch hierbei am niedrigsten. 1. Man erhält Anatas durch Zersetzung von $TiFl_4$ mit Wasserdampf unter 860° (Sied. des Cd). Bei Anwendung von feuchter Luft ist er farblos, bei Anwendung von wenig feuchtem H blauviolett, von mit Wasserdampf bei 50° ges. H schön blau (Hautefeuille l. c.). — 2. Bildet sich ferner beim Erhitzen von Ti_2Fl_6 in einem Luftstrom als blauvioletter Anatas (Hautefeuille l. c.). — 3. Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Kohlenstickstofftitan erhält man Anatas in anscheinend abgerundeten Würfeln, die sich bei 300facher Vergrösserung als Aggegrate von diamantglänzenden, theils farblosen, theils nelkenbraunen Kryst. erwiesen (Wöhler, A. **73.** 35; P. A. **78** 481). Anatas bildet sich ferner bei einer unterhalb beginnender Rothglut liegenden T. aus amorphem TiO_2, wenn man dasselbe unter 3 Atm. Druck mit HCl-Gas zusammenbringt (Hautefeuille und Perrey, B. **23**c. 428; C. r. **110.** 1038).

Physikalische Eigenschaften. Kryst. TiO_2 gehört als Rutil, Brookit und Anatas einer trimorphen Reihe an, deren Glieder isomorph mit den Modifikationen der entsprechenden Oxyde der verwandten Elemente Si, Sn, Zr und Th sind (Zinnstein, Zirkon, Tridymit, Thorit, Oerstedtit etc.). (Ueber die Trimorphie des kryst. TiO_2 vergl. A. Schrauf, J. **1884.** 1916; Z. kryst. **9.** 433; auch G. Wunder, J. **1870.** 359; J. pr. [2] **2.** 206; siehe SnO_2.) Beziehungen zwischen Isomorphismus und spez. Volumen von TiO_2 und verwandten Oxyden vergl. Ridal (J. **1886.** 7; B. **1886.** 589). Feine, goldgelbe Netze von Rutil werden Sagenit, die schwarzen Fe-reichen Kryst. und Körner werden Nigrin, jene von Miask Ilmenorutil genannt. Specialitäten des Brookits: Arkansit (von den Hot springs, Arkansas) und Eumanit. Identität des Brookit mit Arkansit entdeckt von Shepard (J. **1847/48.** 1160; Sill. Am. [2] **2.** 250; P. A. **74.** 25). Identität von Arkansit mit Brookit Breithaupt (J. **1849.** 729; P. A. **77.** 302), W. H. Miller (J. **1849.** 729; Phil. Mag. [3] **35.** 75), J. Whitney (J. **1849.** 729; Sill. Am. [2] **7.** 433), Teschemacher (J. **1849.** 729; Sill. Am. [2] **8.** 274), Rammelsberg (J. **1849.** 729; P. A. **77.** 586), Damour und Descloizeaux (J. **1849.** 729; A. Min. [4] **15.** 447), Kenngott (J. **1849.** 729; Min. Unters. von Kenngott. 1. Heft. 10, 76), Kokscharow (J. **1850.** 704), G. Rose (J. **1850.** 704; P. A. **79.** 464), Hermann (J. **1850.** 705; J. pr. **50.** 200). Identität von Brookit mit Eumanit Shepard (J. **1851.** 760; Sill. Am. [2] **12.** 211; Ph. C. **1852.** 168), J. D. Dana (J. **1851.** 760; Sill. Am. [2] **12.** 397). Vorkommen von Brookit im Hypersthen, Untersuchung über das Schillern und den Dichroïsmus des Hypersthen Kosmann (J. **1869.** 1207; J. Min. **1869.** 368, 532). Identität der Mikrolithen des Hypersthen mit Brookit Kosmann (J. **1871.** 1145; J. Min. **1871.** 501; Z. geol. Ges. **23.** 470; vergl. hierzu die Notiz von A. Schrauf in J. Min. **1871.** 742).

Als Rutil kryst. TiO_2 tetragonal, säulenförmig, mit häufiger Zwillingsverwachsung, häufig hemimorph. Die Prismenflächen sind gewöhnlich der Länge nach gerieft. Bruch muschelig. Härte 6 bis 6,5. Farbe braunroth, hyazinthroth, blutroth, gelb, gelblichbraun; künstliche Kryst. farblos, gelblichviolett oder bläulich, durch niedere Titanoxyde

gefärbt. Strich des natürlichen gelblichbraun. Metall- oder Diamantglanz. SG. 4,18 bis 4,25. Spröde. SG. des künstlichen Rutil ebenso (Fizeau, J. **1866**. 25).

Ausdehnung. Ausdehnungkoeffizient für mittlere T. (17,5°) und für 1° T.-Zunahme Axe a = 0,000007192, Axe c = 0,000009943 (A. Schrauf, J. **1864**. 1916; Z. Kryst. **9**. 433). Spaltbarkeit Miller (J. **1860**. 750); Spez. Wärme 0,1737 (Schüller und Wartha, J. **1875**. 52; B. **1875**. 1016); Wärmeleitung V. v. Lang (J. **1868**. 56; P. A. **1855**. 29), Jannettaz (J. **1872**. 4). Lichtbrechung: positive Doppelbrechung. Brechungsexponent (Prisma aus einem vom Ural stammenden Kryst. geschnitten):

	n_ω	n_ε
Li	2,5671	2,8415
Na	2,6158	2,9029
Tl	2,6725	2,9817

(Bärwald, J. **1882**. 192; Z. Kryst. **7**. 167; J. **1883**. 1841).

Brookit kryst. rhombisch in tafelförmiger, säulenförmiger oder pyramidaler Ausbildung, an den Tafeln gewöhnlich längs gerieft. Härte 5,5. Blauviolett, gelblichbraun oder röthlich, auch eisenschwarz, undurchsichtig oder farblos, häufig metallglänzend. SG. 4,12 bis 4,23. Ausdehnungskoeffizient für mittlere T. (17,5°) und für 1° T.-Zunahme: Axe a = 0,0000144938, Axe b = 0,0000192029, Axe c = 0,0000220489 (A. Schrauf, J. **1884**. 1906; Z. Kryst. **9**. 433).

Anatas kryst. tetragonal, in der Grundform vom Rutil verschieden. Härte 5,5 bis 4, metall- bis diamantglänzend, braun bis indigblau, schwarz, grünlichgelb, durchscheinend. Spröde. SG. 3,82 bis 3,95, nach dem Erhitzen bis 4,16 (Schröder, P. A. **107**. 113). Ausdehnungskoeffizient für mittlere T. (17,5°) und für 1° T.-Erhöhung Axe a = −0,0000028801, Axe c = +0,0000066424 (A. Schrauf, J. **1884**. 1916; Z. Kryst. **9**. 433).

Chemisches Verhalten siehe amorphes TiO_2.

Amorphes Titansäureanhydrid.

Vorkommen siehe oben.

Bildung und Darstellung. Entsteht durch Glühen von Titansäurehydraten bis zur gänzlichen Entwässerung. Darstellung. A. Aus Rutil. 1. Durch Aufschliessen von Rutil mit K_2CO_3. Das fein gepulverte Mineral wird mit der dreifachen Menge K_2CO_3 im Pt-Tiegel zusammengeschmolzen, die erhaltene Masse pulverisirt und in einer Pt-Schale in der nöthigen, aber nicht überschüssigen Menge verd. HFl unter Erhitzen bis zum Sieden gelöst. Es bildet sich hierbei K_2TiFl_6, während das meiste Fe_2O_3 bereits unlösl. abgeschieden wird. Man filtr. hiervon siedend heiss ab und sammelt das im Filtr. beim Erkalten sich in glänzenden Blättern ausscheidende K_2TiFl_6, welches man aus der geringsten Menge heissen H_2O umkryst. Aus einer Lsg. dieses Salzes fällt NH_3 alles Ti als Ammoniumtitanat,

welches nach dem Glühen TiO_2 hinterlässt (Wöhler, J. **1849**. 268; Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen. Dez. 1849; A. ch. [3] **29**. 185; A. **74**. 212; Mineralanalyse in Beisp., Göttingen **1861**. 137); oder man versetzt die aus 1 Thl. geschlämmtem Rutil und 3 Thln. K_2CO_3 durch Zusammenschmelzen erhaltene Masse nach dem Pulvern derselben zunächst mit kaltem H_2O behufs Auslaugung von SiO_2, SnO_2 und Mangansäure und löst nun das abfiltr. saure titansaure Kali in kalter konz. HCl und zersetzt die salzsaure Lsg. mit KFl in der Siedehitze, worauf K_2TiFl_6 in der gewöhnlichen Weise auskryst. Letzteres wird abgepresst, gewaschen, in siedendem H_2O gelöst, mit $(NH_4)_2S$ versetzt, vom Fe abfiltr. und (eventuell nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem H_2O) mit HCl zersetzt, wobei Titansäurehydrat ausfällt (V. Merz, J. **1866**. 196; J. pr. **99**. 158; vergl. auch Delffs, J. **1857**; N. J. Pharm. **7**. 291). — Das feingepulverte und vorher geschlämmte Mineral wird mit dem dreifachen Gewicht K_2CO_3 innigst gemengt und (im hessischen Tiegel oder im Pt-Tiegel, der in einem hessischen Tiegel steht) geschmolzen. Hierbei ist die T. möglichst hoch zu halten, damit die Masse bald in guten, ruhigen Fluss kommt. Sobald dies eingetreten, giesst man sie auf eine eiserne Platte in möglichst dünnen Lamellen aus, welche nach dem Erkalten aufs feinste zerrieben und mit kaltem H_2O ausgezogen werden. Hierbei findet bedeutende Erwärmung statt, so dass es gut ist, mit Eis zu kühlen; die T. soll nicht über 20° steigen. Das zurückbleibende Kaliumtitanat und Fe_2O_3 wird in roher HCl, ebenfalls unter Vermeidung von Erwärmung gelöst und die Lsg. zur Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2S behandelt, von dem ein Ueberschuss bei 45° abzudunsten ist. Man versetzt die nun filtr. Lsg. mit einem Fünftel bis einem Sechstel ihres Vol. Essigsäure vom SG. 1,038 und mit einem Drittel ihres Vol. verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 5 Vol. H_2O). Nach 8- bis 10stündigem Kochen ist die Titansäure vollständig gefällt, was man in einer Probe mit Zn oder mittelst Na_2SO_3 leicht konstatiren kann (G. Streit und B. Franz, J. **1869**. 283; J. pr. **108**. 65). So gefällte Titansäure ist nach Streit und Franz weiss und absolut Fe-frei. Der Niederschlag ist pulverig, so dass er sich leicht absetzt und durch Dekantiren gewaschen werden kann. Um zu vermeiden, dass er milchig durch das Filter geht, wird essigsäurehaltiges H_2O zum Auswaschen empfohlen. Gleich der Essigsäure fällen auch Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure und Oxalsäure die Titansäure durch Kochen Fe-frei (Streit und Franz). Die so erhaltene Titansäure ist aber noch V-haltig. Den V-Gehalt derselben entfernt man durch Extraktion mit K_2S oder $(NH_4)_2S$ in der Siedhitze (O. v. d. Pfordten, A. **237**. 208).

2. Durch Aufschliessen mit $KHSO_4$. Der fein gepulverte Rutil wird im Pt-Tiegel mit der sechsfachen Menge $KHSO_4$ zusammengeschmolzen, bis er vollkommen gelöst ist, die erkaltete Masse gepulvert, in kaltem H_2O gelöst, mit NH_3 gefällt und mit $(NH_4)S_2$ im Ueberschuss versetzt. Der schwarz gewordene Niederschlag wird nach dem Absitzen von der Flüss. getrennt, noch mehrmals durch Dekantiren mit reinem H_2O ausgewaschen und darauf mit SO_2 übergossen, bis er weiss geworden ist (wobei FeS als Ferrodithionit in Lsg. geht). Die zurückbleibende Titansäure ist rein (Wöhler l. c.; Marignac, A. ch. [4] **3**. 5).

3. Durch Zersetzung von $TiCl_4$ (Darstellung aus Rutil siehe daselbst). $TiCl_4$, welches zur Entfernung von $SiCl_4$ und Fe_2Cl_6 durch wiederholte Dest. gereinigt worden ist, wird in H_2O gegossen, die Lsg. mit NH_3 gefällt und nach Methode 2 von etwa noch vorhandenem Fe befreit.

4. Man leitet über Rutil (oder Titaneisen) H_2S bei heftiger Glühhitze, zieht das Gemenge von Titaneisen und FeS mit konz. HCl aus und wäscht die so erhaltene Titansäure. Letztere wird jedoch erst durch Wiederholung dieser Operation völlig Fe-frei (H. Rose; Gilb. **73.** 129; P. A. **15.** 145; **42.** 527; **99.** 575; Berthier's Verfahren siehe A. ch. **50.** 304; A. **5.** 246). Zur Darstellung von Titansäure empfiehlt Delffs, feingepulverten und geschlämmten Rutil mit Na_2CO_3 zu schmelzen, nach dem Erkalten und Behandeln mit H_2O den Rückstand von saurem titansaurem Natron in kalter gewöhnlicher HCl zu lösen und unter Vermeidung von Erwärmung allmählich mit NH_3 bis zu schwachem Ueberschuss zu versetzen. Der Niederschlag von Fe_2O_3-haltiger Titansäure wird mit $(NH_4)_2S$ geschüttelt und mit $(NH_4)_2S$-haltigem H_2O ausgewaschen, wobei etwas Sn beseitigt wird. Aus der noch feuchten, Titansäurehydrat und FeS enthaltenden Masse wird letzteres durch wässerige SO_2 ausgezogen und das rückständige Titansäurehydrat mit kaltem H_2O gewaschen und dann geglüht (Delffs, J. **1857.** 174; N. J. Pharm. **7.** 291).

B. Darstellung aus Titaneisen. Die Methoden, welche zur Darstellung von Titansäure aus Rutil dienen, sind im Allgemeinen auch direkt oder doch nur mit wenig Abweichungen für Titaneisen anwendbar. 1. Die durch Schmelzen des feingepulverten Titaneisens mit K_2CO_3 gebildete Masse wird in verd. HFl gelöst, wobei der grösste Theil des Fe als Oxyd zurückbleibt. Wenn das meiste Fluortitankalium auskryst. und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die Fe-haltigen Mutterlaugen zur höheren Oxydation des Fe mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Salz versetzt, worauf man, wie bei Rutil angegeben verfährt (Wöhler l. c.). — 2. Die Methode, das Mineral mit $KHSO_4$ (Marignac) aufzuschliessen, ist direkt auch für Titaneisen verwerthbar, indess ist die erhaltene Titansäure nicht ganz Fe-frei (Wöhler l. c.). — 3. Das feingepulverte Mineral wird mit 2 Thln. $CaFl_2$, mit H_2SO_4 und etwas H_2O in einer Pt-Schale erw., die hell gewordene Masse mit viel H_2O verd. und die vom Gyps getrennte grüne Lsg. mit NH_3 gefällt. Der Niederschlag wird in möglichst wenig verd. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. nach dem Behandeln mit SO_2 mit kochendem H_2O vermischt, — in dasselbe eingegossen — und kurze Zeit im Sieden erhalten, wobei Titansäure (aber nicht ganz Fe-frei) ausfällt (R. Weber, J. **1863.** 210; P. A. **120.** 287; A. B. **63.** 358). — 4. In der bei Rutil angegebenen Weise kann man auch Titaneisen in der Glühhitze mit H_2S aufschliessen (siehe Darstellung aus Rutil 4), oder man schmilzt Titaneisen mit S, zieht die Schmelze mit HCl aus, wäscht, glüht und unterwirft erst die hierbei zurückbleibende, noch rohe Titansäure der Behandlung mit H_2S in der Glühhitze (H. Rose; Berthier, A. ch. **50.** 304; A. **5.** 246). Man erh. Titaneisen, mit 2 Thln. Flussspath gemengt und fein gepulvert, mit H_2SO_4 und etwas H_2O in einer Pb- oder Pt-Schale. Die hellgewordene Masse wird hierauf mit viel H_2O verd. und die vom Gyps getrennte grüne Lsg.

mit NH_3 gefällt. Der Niederschlag wird in möglichst wenig verd. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. mit SO_2 behandelt, dann mit kochendem H_2O vermischt und kurze Zeit im Sieden erhalten, wobei Fe-haltige Titansäure niederfällt (R. Weber, J. **1863**. 210; P. A. **120**. 287).

C. Zur Darstellung reiner, besonders Fe-freier Titansäure müssen die salzsauren Lsgn. der verschiedenen Schmelzen durch Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak (Berthier, A. ch. [3] **7**. 85), unterschwefligsaurem Natron (A. Stromeyer, A. **113**. 127; J. **1859**. 678), Einleiten von H_2S, vor und während der Fällung (Merz) reduzirt werden, um Fe_2O_3 in FeO zu verwandeln. Verwandelt man das Fe auf trockenem oder nassem Wege in FeS, so lässt es sich der Titansäure durch HCl oder SO_2 entziehen. Berthier leitet zur Entfernung des Fe, Zn etc. in die kalte verd. HCl-Lsg. H_2S, wobei etwa vorhandenes Sn als SnS niederfällt. Das Filtr. wird hierauf mit NH_3 alkalisch gemacht und der Niederschlag von FeS und Titansäurehydrat mit SO_2 behandelt. Fe löst sich leicht als unterschwefligsaures Eienoxydul, Titansäure bleibt zurück, wird gewaschen und geglüht (Berthier, A. **5**. 246; A. ch. **50**. 362). H. Rose vermischt die salzsaure Lsg. des sauren titansauren Kali mit NH_3 und $(NH_4)_2S$, wodurch Sn gelöst wird, während FeS, MnS und Titansäure niederfallen. Man entzieht dem Niederschlage Fe und Mn durch HCl; oder man versetzt die salzsaure Lsg. mit Weinsäure, dann mit NH_3, welches bei Gegenwart von hinlänglich viel Weinsäure keine Fällung bewirkt, und fällt Fe und Mn durch $(NH_4)_2S$, filtr., dampft zur Trockne und glüht (H. Rose l. c.). Man kann auch über Fe-haltiges TiO_2 bei Rothglut ein Gemenge von HCl und Cl leiten, wobei alles Fe als Fe_2Cl_6 sublimirt, während nur wenig $TiCl_4$ gebildet wird. Das zurückbleibende TiO_2 ist dann Fe-frei. Das sublimirte $TiCl_4$ und Fe_2Cl_6 wird durch H_2O zersetzt, mit NH_3 versetzt und der Niederschlag $Ti(OH)_4, Fe(OH)_3$ nach dem Glühen (TiO_2 und Fe_2O_3) nochmals in gleicher Weise behandelt (Friedel und Guérin, B. [2] **23**. 288). Ueber die Behandlung der salzsauren Titansäurelsgn. mit H_2S bei Gegenwart von Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. a. nach Streit und Franz siehe oben. Verschiedene Rutile (besonders der von St. Yrieux) enthalten häufig V, zu dessen Entfernung man mit K_2S oder $(NH_4)_2S$ in der Siedehitze extrahirt (v. d. Pfordten, J. **1886**. 449; A. **237**. 201). Beim Ausglühen der auf eine oder andere Art dargestellten reinen Titansäurehydrate kann man ein Stück festes $(NH_4)_2CO_3$ in den Tiegel halten behufs Austreibung eines eventuellen H_2SO_4-Gehaltes (Wöhler l. c.).

Eigenschaften. Weisses Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird (Wöhler). In Alkalien lösl., wird jedoch darin unlösl. nach sehr heftigem Glühen, bei welchem sich dann auch das SG. stark ändert. SG. nach schwachem Glühen 3,89 bis 3,95, nach anhaltendem und starkem Glühen 4,13, nach sehr heftigem Glühen 4,25 (H. Rose). Schmilzt auf einer Unterlage von Rutil leichter als SiO_2 im Knallgasgebläse zur dünnen Flüss., die, ohne zuvor dickflüss. zu werden, zu spröden, undeutlich krystallinischen Kugeln erstarrt. Geschmolzen und gepulvert vom SG. 4,3 (Hautefeuille, A. ch. [4] **4**. 140).

Spez. Wärme t = 16 bis 98 = 0,17164 (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129; P. A. **60**. 243); 0,1785 und 0,1779 bei 0° (Schüller und Wartha, J. **1875**. 52; B. **1875**. 1016).

t	Spez. Wärme	Mol.-Wärme	t	Spez. Wärme	Mol.-Wärme
100—0°	0,1785	14,25	301,5—0°	0,1843	14,70
211—0°	0,1791	14,29	440—0°	0,1919	15,30

(Nilson und Pettersson, O. **1**. 34). Spez. Wärme des Rutils etc. vergl. kryst. TiO_2.

Phosphorescirt im Raum der „strahlenden Materie" mit dunkelbraunem Lichte, hie und da mit Goldpunkten (Crookes, J. **1881**. 130; Proc. R. Soc. **32**. 206; A. ch. [5] **23**. 555; Ch. N. **43**. 237; C. r. **92**. 1281). Reagirt unter Reduktionserscheinungen, deren Resultat jedoch noch keineswegs endgültig feststeht, mit K, Na, Mg und Zn unter Feuerentwickelung (H. Rose, C. Winkler, B. **23**. 2657 a). Trockener H reduzirt es in der Glühhitze zu Ti_2O_3 (Ebelmen) (s. d.). CO reduzirt es ebenfalls etwas (Verlust 4,7% O) (Bell, J. **1871**. 266; Ch. N. **23**. 267). Mit Kohle im Kohlentiegel geglüht, bildet sich unter Mitwirkung des N der Ofenluft Kohlenstoffstickstofftitan (s. d.). Mit Cl allein bei sehr hoher T., ebenso mit Kohle gemischt im Cl-Strome entsteht $TiCl_4$ (s. d.), mit Br ebenso $TiBr_4$ (s. d.). PCl_5 zersetzt es bei mässigem Glühen (Weber) und bildet $POCl_3$ und eine Verbindung von $TiCl_4$ mit $POCl_3$ (Tüttschew s. d.). Bildet mit CCl_4 bei starker Hitze kein $TiCl_4$ (L. Meyer und Wilkens, J. **1887**. 379; B. **1887**. 681), hingegen unterhalb der Rothglut (bei 440°) sehr leicht und quantitativ $TiCl_4$ (Demarçay, J. **1887**. 380; C. r. **104**. 111). CS_2 zersetzt TiO_2 in starker Glühhitze unter Bildung von CO_2 zu Schwefeltitan. H_2S schwärzt es bei starkem Glühen, beim Glühen an der Luft verschwindet die Farbe wieder (H. Rose). Trockenes NH_3 bildet in der Glühhitze H_2O, H und TiN_2 (Wöhler). NH_4Cl (H. Rose, J. **1847/48**. 940; A. B. **1848**), KCN, KNO_3 (Rammelsberg), $SiCl_4$ (Troost und Hautefeuille, J. **1872**. 226; C. r. **75**. 1819) greifen glühendes TiO_2 nicht an, doch bildet sich $TiCl_4$, wenn Sn-haltiges TiO_2 mit NH_4Cl geglüht wird (H. Rose, P. A. **74**. 562). H_2O_2 oder H_2O_2 bildende Körper geben TiO_3 (s. d.). TiO_2 löst sich in geschmolzenem Borax oder Phosphorsalz und ertheilt der Boraxperle in der Reduktionsflamme eine dunkle Amethystfarbe, welche in der Oxydationsflamme schwach bläulich und unter Ausscheidung von TiO_2 schwach opak wird (Chapman, J. **1852**. 727; J. pr. **57**. 269). TiO_2 ist ein Säureanhydrid und bildet mit H_2O Titansäurehydrate (Titansäure), mit Metalloxyden Titansäuresalze (siehe Titansäurehydrate und deren Salze). Ausserdem bildet TiO_2 und Titansäure mit anderen Säuren (H_3PO_4) komplexe Säuren (siehe diese).

Titansesquioxyd Ti_2O_3; MG. 143,88; 100 Thle. enthalten 66,72 Ti, 33,28 O; bildet sich auf trockenem Wege bei heftigstem Glühen von TiO_2 in ganz trockenem H (Ebelmen, J. **1847/48**. 403; A. ch. [3] **20**. 392). So dargestellt, ist es ein amorphes, schwarzes Pulver, das sich in H_2SO_4 mit violetter Farbe löst (Ebelmen). Kryst. erhält man es beim Ueberleiten eines Gemisches von $TiCl_4$-Dampf mit H über glühendes TiO_2 bei sehr hoher T. Kleine, glänzende, kupfer-

rothe Kryst., isomorph mit Eisenglanz von Elba (Friedel und Guérin, J. **1876**. 260; C. r. **82**. 509; Bl. [2] **22**. 482; A. ch. [5] **8**. 24). Durch gleichzeitige Einwirkung von H und HCl auf glühendes TiO_2 wird nicht Ti_2O_3, sondern Ti_3O_5 (s. d.) erhalten (Friedel und Guérin l. c.). Ebenso erhielten Deville (J. **1861**. 7; C. r. **53**. 163), Thorpe (Soc. **1885**. 114) und O. v. d. Pfordten (A. **237**. 228) hierbei das Sesquioxyd nicht, sondern die Verbindung Ti_3O_5, letzterer Ti_7O_{12} (siehe niedere Titanoxyde). In salzsaurer Lsg. bildet sich Titansesquioxyd bei der Reduktion von $TiCl_4$-Lsgn. durch Zn, Cu oder Natriumamalgam oder reduzirtes Ag-Pulver, oder durch Reduktion von Kaliumtitanfluoridlsgn., ferner beim Auflösen von Titansesquiverbindungen in Säuren. Aus diesen Auflösungen fällt NH_3 einen dunkelkirschrothen Niederschlag, der allmählich in weisse Titansäure übergeht und ohne Zweifel das Hydrat des Titansesquioxydes ist (Fuchs, J. pr. **18**. 496; A. **46**. 319; Glatzel, B. **9**. 1830; v. Kobell, P. A. **62**. 599; Ebelmen l. c.; Rammelsberg, J. **1874**. 280; A. B. **1874**. 490; O. v. d. Pfordten, J. 1886. **1**. 447; A. **234**. 257; Friedel und Guérin, C. r. **81**. 892; Piccini, J. 1885. **1**. 584; Atti del Acad. d. Lincei **1885**. 682).

Titanmonoxyd, Titanoxydul TiO, Ti_2O_2? bildet sich auf trockenem Wege offenbar bei der Reduktion von TiO_2 mittelst Mg, einerlei in welchen Verhältnissen man TiO_2 und Mg mischt. Als Nebenprodukt dieser Reaktion tritt ein Titansäureenstatit $MgTiO_3$ nach: $2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$ auf (C. Winkler, B. **23**. [2] 2660). Möglicherweise sind alle bisher als metallisches Ti angesehenen Reduktionsprodukte von TiO_2 TiO (C. Winkler l. c.). TiO_2 bildet im elektrischen Ofen (50 Volt, 25 Amp.) geschmolzen, schöne, schwarze, prismatische Kryst. vom Aussehen und der Zusammensetzung von TiO. Durch einen stärkeren Strom (45 Volt, 100 Amp.) schmilzt das Monoxyd zunächst, zersetzt und verflüchtigt sich (Moissan, Ch. C. 1893. **1**. 198; C. r. **115**. 1034).

Bildet sich in Lsg. beim Behandeln von metallischem (offenbar Na-haltigem) Ti (Merz, B. **8**. 1294; O. v. d. Pfordten, A. **236**. 217) mit HCl (Wöhler, A. **73**. 49). Nach Glatzel (J. **1876**. 262; B. **1876**. 1829) bildet sich beim Auflösen von Ti in Säuren jedoch eine Ti_2O_3-Verbindung; eine Lsg. von TiO bildet sich ferner bei der Reduktion von einer mit Zn zu Sesquioxyd reduzirten Kaliumtitanfluoridlsg. mittelst Natriumamalgam (O. v. d. Pfordten l. c.). Farblose Lsg., welche mit Ae. und Rhodankalium versetzt eine braune Färbung, die in den Ae. geht, liefert. NH_3, NaH_2PO_4, Oxalsäure, Essigsäure, Ferrocyankalium, Ferricyankalium etc. bewirken darin Fällungen von Titanoxydul oder -hydroxydul.

Titanmonoxydhydrat, Titanhydroxydul bildet sich durch Fällung einer Titanoxydullsg. mittelst NH_3 (Wöhler l. c.; O. v. d. Pfordten l. c.); bildet sich ferner bei überlanger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine durch Reduktion von Kaliumtitanfluorid mit Zn bereitete Lsg. von Titansesquioxyd (O. v. d. Pfordten) als ein schwarzer Niederschlag.

Ti_3O_4 soll beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit kryst. Phosphorsalz in einem lose bedeckten Pt-Tiegel erhalten werden, wenn man das

entstandene hell- oder dunkelblaue Glas zuerst an der blauen, dann an der äusseren Flammenspitze erh. Hierbei trübt sich dasselbe unter Ausscheidung gut ausgebildeter, durchsichtiger Reguläroctaëder, die wahrscheinlich Ti_3O_4 sind (G. Rose, J. **1867**. 9; A. B. **1867**. 1381).

Ti_3O_5. Ebelmen (J. **1847/48**. 403; A. ch. [3] **20**. 392) gibt an, bei heftigstem Glühen von TiO_2 in ganz trockenem H diese bis zu Ti_2O_3 reduzirt zu haben. Indess erhielt H. Deville durch Glühen von amorphem TiO_2 in einem Gemenge von H und HCl kleine rechtwinkelige, tief indigoblaue Kryst. von Ti_3O_5 (Deville, J. **1861**. 7; C. r. **53**. 163). Auch Friedel und Guérin (J. **1876**. 260; C. r. **82**. 509; Bl. [2] **22**. 482; A. ch. [5] **8**. 24) erhielten bei derselben Reaktion Ti_3O_5. Amorphes, tief indigoblaues Ti_3O_5 erhielt v. d. Pfordten bei der Reduktion von TiO_2 im trockenen H-Strom bei Rothglut (v. d. Pfordten, J. **1884**. 439; B. **1884**. 727).

Ti_7O_{12}. v. d. Pfordten erhielt, als er den Versuch von Ebelmen (J. **1847/48**. 403; A. ch. [3] **20**. 392) wiederholte, TiO_2 im H-Strom zu reduziren, nicht wie dieser (bei Weissglut) Ti_2O_3, sondern (bei Rothglut) zunächt Ti_2O_5 (s. d.). Bei höherer T. bildete sich jedoch Ti_7O_{12}, welches als orthotitansaures Titansesquioxyd aufgefasst werden kann, entstanden nach: $3Ti(OH)_4 + 4Ti(OH)_3 = (TiO_4)_3Ti_4 + 12H_2O$ (v. d. Pfordten, J. **1886**. 452; **237**. 201).

Titansuperoxyd TiO_3. Bildung. Versetzt man eine Lsg. von Titansäure oder auch gefällte Titansäure mit H_2O_2, so tritt eine lebhaft gelbe bis rothgelbe Färbung ein (Schönn, J. **1873**. 901; Fr. **9**. 41, 330). Versetzt man eine Lsg. von Titansäure in H_2O, das mit dem gleichen Vol. H_2SO_4 verd. ist, mit Baryumsuperoxyd, filtr. und fügt NH_3 hinzu, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der nach dem Trocknen TiO_3 ist (A. Piccini, J. **1882**. 350; G. **12**. 151). Derselbe entsteht auch durch Fällung einer mit H_2O_2 versetzten konz. Lsg. von Titansäure oder durch Einwirkung von H_2O_2 auf festes Titansäurehydrat (A. Weller, J. **1882**. 351; B. **1882**. 2599). Auch alkoholisches KOH fällt TiO_3-haltige Niederschläge aus einer mit Baryumsuperoxyd versetzten und filtr. schwefelsauren Titansäurelsg. Tropft man eine Lsg. von H_2O_2 in die schwefelsaure Lsg. der Titansäure, so lässt sich die Gegenwart von freiem H_2O_2 erst nachweisen, wenn entsprechend der Gleichung: $TiO_2 + H_2O_2 = TiO_2 + O + H_2O$ auf 1 Mol. TiO_2 1 Mol. H_2O_2 verbraucht ist (A. Piccini, J. **1883**. 405; G. **13**. 57; vergl. auch ders. B. **21**. 1391a; L. Lévy, B. **22**. 221c).

Zur Darstellung tropft man reines $TiCl_4$ ganz allmählich in verd. Alk. unter stetem Umrühren und versetzt die so entstehende klare Lsg. nach weiterem sehr starkem Verdünnen mit H_2O mit etwa dem 50fachen Vol. H_2O_2. Man fügt hierauf NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ oder KOH hinzu, wobei alles gelöst bleibt. Nach einiger Zeit scheidet sich reines TiO_3 als lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus (A. Classen, B. **21**. 370a; Ch. C. **1888**. 423).

Gelber Körper, der energisch Salze und H_2O zurückhält, letzteres auch nach dem Trocknen, so dass er beim Zerreiben wieder flüss. wird und H_2O abgibt (A. Classen); lösl. mit gelbrother Farbe in HCl, dabei etwas Cl entwickelnd. Die Lsg. gibt mit KFl einen weissen

Niederschlag von Kaliumtitanfluorid unter Bildung von H_2O_2. Die Lsg. in H_2SO_4 lässt sich unter der Luftpumpe konzentriren. Macht J aus KJ frei, oxydirt Eisenoxydulsalze (Piccini). Ae. und andere indifferente Lösungsmittel sind ohne Einwirkung (A. Weller). Ueber TiO_3 vergl. ferner L. Lévy (B. 22c. 221; C. r. 108. 294).

Titansuperoxydhydrat $Ti(OH)_6$ vergl. A. Classen (l. c.).

Titanoxydhydrid.

Es steht ausser Zweifel, dass Ti gleich Si im Stande ist, ternäre Verbindungen zu bilden, in welchen neben ihm H und O als Elementarbestandtheile auftreten, den Siliciumoxydhydriden ähnlich. Bis jetzt ist erst eine derartige Verbindung erhalten worden. Man erh. ein Gemenge von 80 Thln. (1 Mol.) TiO_2 und 96 Thln. (4 At.) Mg im H-Strome, wobei die Reduktion unter wallender Bewegung und intensiv rothem Aufglühen der Masse erfolgt. Nachdem die Erhitzung noch eine Viertelstunde lang fortgesetzt ist, lässt man das Produkt im H-Strom erkalten. Es ist von tiefschwarzer Farbe und nicht metallischem Glanz (entwickelt mit verd. Säuren oder NH_4Cl-Lsg. mit Heftigkeit H). Man überschichtet das Reduktionsprodukt in einem Gasentwickelungskolben mit viel H_2O, kühlt auf 0° und lässt unter guter Kühlung aus einem Trichterrohr tropfenweise HCl bis zum Ueberschuss zufliessen. Es bildet sich reiner H, während der Kolbeninhalt eine dunkelfarbige, sich langsam abklärende Flüss. darstellt. Das suspendirte schwarze Pulver wird abgesogen und mit verd. HCl (widrigenfalls es tintenartig durchs Filter läuft) ausgewaschen. Zur Entfernung von HCl wäscht man mit Alk., hierauf mit Ae., nach dessen Verdunsten man über H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Der so erhaltene schwarze Körper wird von Säuren wenig angegriffen, entwickelt mit konz. Kalilauge in der Kälte langsam, beim Erwärmen lebhaft H, ohne in Lsg. zu gehen oder sich äusserlich zu verändern. Verbrennt bei raschem Erhitzen im Pt-Tiegel unter Entwickelung einer nichtleuchtenden Gasflamme unter lebhaftem Verglimmen zu TiO_2. Im einseitig geschlossenen Röhrchen (mit CO_2 gefüllt) erh., liefert 1 g Substanz 36,63 ccm (korr.) H, wobei ein schwarzer Rückstand hinterbleibt. Die Analyse (Oxydation im Verbrennungsrohr mit vorgelegtem $CaCl_2$-Rohr) ergab mit Berücksichtigung eines Gehaltes von $MgTiO_3$ nach Abzug desselben die Zusammensetzung Ti_3HO_4 (berechnet Ti 68,95, H 0,48, O 30,57, gefunden Ti 67,27, H 0,46, O 32,27). Der Zerfall der Verbindung erfolgt schon bei gelindem Erhitzen anscheinend nach: $Ti_3HO_4 = Ti_3O_4 + H$, wofür sich (unter Berücksichtigung von 24,42% $MgTiO_3$) die Entwickelung von 40,46 ccm H für 1 g Substanz berechnet (gefunden 36,63) (C. Winkler, B. 23. [2] 266).

Titansäure.

Die beiden möglichen Hydrate der Titansäure $Ti(OH)_4$ und $TiO(OH)_2$ sind mit Sicherheit bekannt; es existiren ausserdem verschiedene, ihrem H_2O-Gehalt nach zwischen beiden liegende Hydrate,

sowie solche, deren H_2O-Gehalt zwischen dem Hydrate $TiO(OH)_2$ und dem Anhydrid TiO_2 liegt und die nach Art der Polykieselsäuren durch H_2O-Austritt aus mehreren Mol. entstanden gedacht werden können (Polytitansäuren). Die Dehydratisirung geht ganz allmählich vom Tetrahydroxyltitan bis zum Titansäureanhydrid vor sich. Man unterscheidet ihrem chemischen Verhalten nach (Löslichkeit in Säuren, Abgabe von H_2O etc.) Titansäurehydrate (Orthotitansäurehydrate) und Metatitansäurehydrate, beide von wechselnder Zusammensetzung, und zwar ohne Anhaltspunkt dafür, ob dieser Unterschied mit den von der Theorie geforderten beiden Hydrationsstufen zusammenfällt (so dass $Ti[OH]_4$ Orthotitansäure, $TiO[OH]_2$ Metatitansäure wäre), oder ob thatsächlich bei gleicher Zusammensetzung der Hydrate „Modifikationen" besonderer Art vorhanden sind.

Orthotitansäurehydrate. Das Hydrat $Ti(OH)_4$ entsteht durch Fällung der salzsauren Lsg. titansaurer Salze mit Alkali in der Kälte unter Vermeidung von Erwärmung. Voluminöser, weisser Niederschlag, lösl. in Säuren (HCl, verd. H_2SO_4); verliert beim Trocknen H_2O unter Bildung anderer Hydrate (ebenfalls als Orthotitansäurehydrate bezeichnet), welche dann weisse, amorphe Massen darstellen; verliert beim Erhitzen unter Feuererscheinung (auch in einer O-freien Atm.) H_2O und verwandelt sich in TiO_2 (H. Rose, B. J. **24**. 39; P. A. **59**. 476). Demoly erhielt beim Fällen der Lsg. von Titansäure in Mineralsäuren durch Alkalien einen gallertartigen Niederschlag, welcher in Säuren lösl. war und in trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet die Zusammensetzung $3TiO_2.5H_2O$ (26% H_2O) hatte. Dieses Hydrat geht beim Trocknen im luftleeren Raum oder bei 140° in eine Modifikation mit 7% H_2O (nach Demoly $3TiO_2.2H_2O$) über, die in Säuren unlösl. ist und sich wie Metatitansäure verhält (Demoly, J. **1849**. 269). Das Hydrat, welches man bei vorsichtigem Fällen der salzsauren Lsg. von saurem titansaurem Natron mit NH_3 und Behandeln des Niederschlags mit $(NH_4)_2S$ und SO_2 (siehe TiO_2) erhält, hat nach dem Trocknen über H_2SO_4 die Zusammensetzung $TiO_2 + 2H_2O$ (Delffs, J. **1857**. 174; N. J. Ph. **7**. 291). Durch NH_3 aus ihrer salzsauren Lsg. gefällt, ist Titansäure stets NH_3-haltig (in der lufttrockenen Säure wurden 1,75%, in der bei 100° getrockneten 1,80% $[NH_4]_2O$ gefunden). Frisch dargestellte und 24 Stunden an der Luft gelegene Säure enthielt 35,4 bis 37,9% H_2O (nach Abzug des NH_3-Gehaltes und Ersatz desselben durch H_2O-Aeq.), annähernd der Formel $TiO_2.H_2O + 2H_2O$ entsprechend. Nach wochenlangem Liegen an der Luft entspricht der H_2O-Gehalt der Formel $TiO_2.H_2O + H_2O$ (gefunden 31,0 bis 31,9, berechnet 30,5). Dasselbe Hydrat wird auch durch 12-stündiges Trocknen der frisch gefällten Säure über H_2SO_4 und nachheriges Aussetzen an die Luft erhalten. Bei längerem Verweilen über H_2SO_4 bleibt zuerst das einfache Hydrat $TiO_2.H_2O$ zurück. Später verringert sich der H_2O-Gehalt langsam. Im Luftbad bei 60° getrocknet, bleibt das Hydrat $3(TiO_2.H_2O) + TiO_2 = 4TiO_2 + 3H_2O$, bei 100° das Hydrat $2TiO_2.H_2O$ zurück (Merz, J. **1866**. 197; J. pr. **99**. 162). Für das aus Titanchlorphosphor durch Einwirkung von feuchter Luft erhaltene Hydrat ergibt sich die Zusammensetzung $Ti(OH)_4$ (nach dem Trocknen über H_2SO_4 gefunden 30,39%, berechnet 30,51% H_2O). Es geht bei 110 bis 120° unter Verlust von 15,50% H_2O (berechnet

15,25%) in das erste Anhydrid TiO_3H_2 über. Im Aeussern und seinen Eigenschaften, sowie in seiner Zusammensetzung ist das Orthohydrat $Ti(OH)_4$ dem durch Kochen mit H_2SO_4 erhaltenen (b-Titansäurehydrat oder Metatitansäure) ähnlich, für welches 30,13% H_2O gefunden werden (nach dem Trocknen über H_2SO_4) (Tüttschew, J. **1867**. 203; A. **141**. 111). Ueber Orthotitansäurehydrate vergl. auch J. **1867**. 204, wo eine Zusammenstellung der genannten (zum Theil sich widersprechenden) Angaben) über Titansäurehydrate sich findet. — Durch Eintropfen ven $TiCl_4$ in H_2O lässt sich keine klare Lsg. erzielen, spritzt man aber H_2O in kleinen Portionen in das Chlorid hinein, indem man hierbei stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von HCl und $TiCl_4$ zuerst feste Zersetzungsprodukte, dann eine grünlichgelbe, sehr zähe Flüss., endlich eine farblose Lsg., welche völlig klar ist und das Verhalten von Orthotitansäure zeigt. Das aus einer klaren Lsg. in HCl oder H_2SO_4 kalt gefällte und kalt ausgewaschene Orthohydrat liefert nach dem Absaugen beim Trocknen an der Luft nicht bloss weisses, sondern auch grünes oder gelbes Hydrat. Selbst ganz dunkles Hydrat zeigt noch die der Orthotitansäure eigenthümliche Feuererscheinung (R. F. Wagner, B. **21**. [1] 960). Lässt man Orthohydrat längere Zeit unter H_2O stehen, so verwandelt es sich allmählich in Metahydrat (Wagner l. c.).

Gallertartige Titansäure. Man schmilzt Titansäure mit K_2CO_3, wäscht die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit H_2O und versetzt sodann die Masse mit wenig konz., etwa 36%iger HCl, ohne zu erwärmen. Filtr. man nun, so wird bei längerem Stehen die anfangs klare Flüss. gelatinös und es scheidet sich allmählich gallertartige Titansäure ab, die man vorsichtig auf dem Filter mit H_2O wäscht. Koagulirt beim Kochen zu Metatitansäure (O. v. d. Pfordten, A. **237**. 213).

Metatitansäurehydrate bilden sich aus den Lsgn. der Titansäure in Säuren durch Kochen, also durch Koagulation, auch beim Behandeln von metallischem Ti mit HNO_3, sowie ferner beim Sättigen von (H_2O-freiem) $TiCl_4$ mit $BaCO_3$ und darauffolgendem plötzlichen Hinzufügen einer grösseren Menge H_2O, wobei T.-Erhöhung eintritt. Weisse, amorphe Massen oder (durch $BaCO_3$) kleine, glänzende Blättchen. Unlösl. in Säuren, gehen ohne Feuererscheinung in TiO_2 über.

In kleinen glänzenden Blättchen schlägt sich Metatitansäure nieder, wenn man $TiCl_4$ (H_2O-frei) mit $BaCO_3$ sättigt, dann H_2O zusetzt, so dass eine plötzliche T.-Erhöhung stattfindet, und nun zum Kochen erh. (Demoly, J. **1849**. 269). Das Metatitansäurehydrat $3TiO_2.2H_2O$ entsteht durch Trocknen im luftleeren Raum oder bei 140° des Orthohydrates $3TiO_2.5H_2O$ (dargestellt durch Fällen der Lsgn. von Titansäure in mineralischen Säuren mit Alkali); bildet sich ferner (amorph) beim Fällen aus der schwefelsauren Lsg. von Titansäure durch Kochen (Demoly, J. **1849**. 269). Erh. man eine vorsichtig bereitete verd. Lsg. von $TiCl_4$ einige Augenblicke zum Sieden, so wird dann auf Zusatz von HCl, H_2SO_4, HFl, selbst organischen Säuren ein weisser, nur in H_2SO_4 oder HFl wieder lösl. Niederschlag erzeugt. $K_2Cr_2O_7$ bildet sofort eine orangegelbe Fällung. Das ausgefällte, der Metazinnsäure analoge Metatitansäurehydrat löst sich wie erstere nach dem Abgiessen

der überstehenden Säure in viel H_2O auf, und Säuren scheiden es aus dieser Lsg. wiederum ab. Die bei der Oxydation von metallischem Ti mittelst HNO_3 vom SG. 1,5 erzeugte Titansäure ist (wie die in derselben Weise entstehende Metazinnsäure) unlösl. (R. Weber, J. **1863**. 210; P. A. **120**. 287; J. pr. **90**. 212). Durch Kochen einer verd. schwefelsauren Lsg. von Titansäure abgeschieden und zuletzt mit NH_3 gewaschen, ist die Metatitansäure (wie die Orthosäure, s. d.) ebenfalls NH_3-haltig. In der lufttrockenen Säure wurden 0,80%, in der bei 170 und 300° getrockneten 0,46% $(NH_4)_2O$ gefunden. Die frisch bereitete lufttrockene Säure enthielt gegen 24% H_2O, nach längerem Liegen an der Luft nur noch 18,5 bis 19,2%, der Formel $TiO_2.H_2O$ entsprechend. Denselben H_2O-Gehalt zeigt auch die Säure, die nach 24stündigem Liegen über H_2SO_4 der Luft wieder ausgesetzt wurde. Nach 6- bis 10wöchentlichem Trocknen über H_2SO_4 beträgt der H_2O-Gehalt noch 12,0 bis 10,6%, ebenso bleibt nach dem Erhitzen auf 60 bis 70° eine Säure mit 9,50 bis 10,9% H_2O zurück, welche Zahlen auf das Hydrat $2TiO_2.H_2O$ (berechnet 9,89% H_2O) hinweisen. Die bei 100° getrocknete Säure ist $3TiO_2.H_2O$. In höherer T. wird der H_2O-Gehalt langsam ausgetrieben. Er beträgt in der bei 300° getrockneten Säure noch 0,97% (Merz, J. **1866**. 198; J. pr. **99**. 162).

Durch Kochen von in H_2SO_4 gelöster Titansäure mit H_2SO_4 erhält man das Hydrat $Ti(OH)_4$ (gefunden 30,13, berechnet 30,51% H_2O), in seinem Aeussern, seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften ähnlich dem Orthotitansäurehydrat. Es hinterlässt aber bei 120° das Hydrat $Ti_3O_{10}H_8$ (gefunden 22,32, berechnet 22,64% H_2O) (nicht wie das Orthohydrat TiO_3H_2). Bei 140° wird das Hydrat $Ti_3O_8H_4$ gebildet (gefunden 12,98, berechnet 12,77% H_2O), schon von Demoly beobachtet.

Das durch Fällung mit NH_3 erhaltene Titansäurehydrat, für welches Demoly die Formel $3TiO_2.5H_2O = Ti_3O_{11}H_{10}$ aufgestellt hatte, ergibt sich nach dem Trocknen im Vakuum zu $Ti_3O_9H_6$ (gefunden 25,33, berechnet 24,77% H_2O). Bei 140° geht dasselbe in das Hydrat $Ti_2O_5H_2$ über (gefunden 9,38, berechnet 9,89% H_2O) (Tüttschew, J. **1867**. 203; A. **141**. 111). Ueber Metatitansäurehydrate vergl. auch J. **1867**. 203, wo sich eine Zusammenstellung der Titansäurehydrate befindet. Lässt man Orthohydrat längere Zeit unter H_2O stehen, so verwandelt es sich allmählich in Metahydrat (R. Wagner, B. **21** a. 962).

Colloidale Titansäure. Bei der Dialyse einer Lsg. von gefällter Titansäure in HCl bleibt unlösl., gallertartiges Titansäurehydrat auf dem Dialysator zurück (Graham, J. **1861**. 76). Eine Lsg. von Titansäure wird erhalten durch Dialyse von wässerigem $TiCl_4$ nach Zusatz von KOH, oder durch Dialyse von titansaurem Natron nach Zusatz von HCl. In beiden Fällen bildet sich zuerst eine Gallerte, welche mit dem allmählichen Austritt der Salze durch die geringe Menge des bleibenden freien Alkalis wieder in Lsg. geht. Letzteres wird durch fortgesetzte Diffusion, am leichtesten durch Zusatz von wenig J-Lsg. entfernt. Durch Einwirkung von Alk. und anderen Flüss. (Glycerin etc.) auf das Hydrosol lassen sich analoge Verbindungen erhalten wie mit Kieselsäure (Alkosole und Alkogele) (Graham, J. **1864**. 178).

Titanate.

Während die vollständige Darstellung der theoretisch zu erwartenden Titansäurehydrate der Schwierigkeit begegnet, dass dieselben in freiem Zustande unter H_2O-Abgabe wenig beständig sind und somit Uebergänge stattfinden, lassen sich diese Verbindungen in ihren Salzen als wohlcharakterisirte Grundformen erkennen. Wir finden 1. Orthotitansäuresalze, welche sich von dem Typus $Ti(OH)_4 (H_4TiO_4)$ ableiten, 2. Metatitansäuresalze von dem Typus $TiO(OH)_2 (H_2TiO_3)$. 3. Ausserdem existiren Reihen von Salzen, die Polytitanate, welche den intermediären (und komplexen) Hydraten der Titansäure so entsprechen, wie die polykieselsauren Salze den Kieselsäurehydraten.

Die polytitansauren Salze leiten sich von $Ti(OH)_4 (H_4TiO_4)$ nach der allgemeinen Formel $m\,Ti(OH)_4 - n\,H_2O$ in folgender Weise ab:

$Ti(OH)_4$	$\underset{(OH)_3}{Ti}-O-\underset{(OH)_3}{Ti}$	$\underset{(OH)_3}{Ti}-O-\underset{(OH_2)}{Ti}-O-\underset{(OH)_3}{Ti}$
Orthotitansäure	Diorthotitanate	Triorthotitanate

Durch Abspaltung von H_2O innerhalb dieser Säuren (in beliebiger Kombination) erhält man Metaverbindungen von verschiedenster Basicität

$$\text{aus}\quad \underset{(OH)_3}{Ti}-O-\underset{(OH)_2}{Ti}-O-\underset{(OH)_3}{Ti}\quad \text{z. B.}\quad \underset{O.OH}{Ti}-O-\underset{(OH)_2}{Ti}-O-\underset{O.OH}{Ti}$$

$$\text{oder}\quad \begin{matrix} Ti-O-Ti-O-Ti \\ (OH)_2\diagdown O \diagup\diagdown O \diagup (OH)_2 \end{matrix}\quad \text{etc.}$$

Titanate entstehen durch Lösen von Titansäurehydraten in Basen, oder durch Schmelzen von TiO_2 mit Metalloxyden, oder Karbonaten etc. Die Polytitanate, den Polysilikaten ganz analog, zeigen mit den entsprechenden Silikaten Isomorphismus, ausserdem findet sich in den natürlichen Polysilikaten häufig Si durch Ti isomorph vertreten.

Kaliumtitanate. Neutrales Kaliumtitanat, Kaliummetatitanat K_2TiO_3. TiO_2 treibt beim Schmelzen mit K_2CO_3 eine äquivalente Menge CO_2 aus. Dabei entstehen zwei Schichten. Die obere besteht aus K_2CO_3, die untere aus Kaliumtitanat. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Titansäure mit Kaliumhydroxyd. Gelbliche, faserige Masse, welche leichter als K_2CO_3 schmilzt und durch H_2O zersetzt wird (Berzelius, 5. Aufl. 3. 190). Aus wässerigem K_2CO_3 treibt $Ti(OH)_4$ CO_2 nicht aus (H. Rose, Gilb. **73**. 78). $Ti(OH)_4$ sowie titansaures Kali (neutrales und saures) lösen sich in überschüssiger Kalilauge wenig auf (Vauquelin, Rose); der beim Eintropfen von salzsaurer Titansäure in überschüssige Kalilauge entstehende Niederschlag löst sich darin auf (Wöhler). Auflösung der gallertartigen Titansäure durch überschüssige Kalilauge bei der Dialyse vergl. auch Graham (J. **1864**. 178). Beim Schmelzen von 1 Thl. TiO_2 mit 7 Thln. K_2CO_3 und 4 Thln. Niobsäure geht nach dem Behandeln mit H_2O TiO_2 bis auf einen 8% betragenden Rückstand (Niobsäure und TiO_2) in Lsg. (Marignac, A. ch. [4] **13**. 9). Derartige Lösungen enthalten vielleicht K_4TiO_4, Kaliumorthotitanat.

Krystallwasserhaltiges Kaliummetatitanat $K_2TiO_3.4H_2O$ bildet sich beim Kochen der (durch NH_3 aus salzsaurer Lsg. gefällten) gallertartigen Titansäure oder durch Schmelzen von saurem Kaliumtitanat mit überschüssigem KOH, Ausziehen mit H_2O und Verdunstenlassen. Farblose, llösl. Prismen, hygroskopisch, stark alkalisch reagirend. Wird aus seiner Lsg. durch Alk., K-, Na-, NH_4-Salze gefällt (Demoly, J. **1849**. 270; Compt. chim. **1849**. 325).

Saure Kaliumtitanate. Dikaliummetatrititanat $K_2O.3TiO_2.2H_2O = K_2H_4Ti_3O_9$. $Ti(OK).(OH)_2—O—Ti(OH)_2—O—Ti(OK).(OH)_2$ minus H_2O fällt durch K_2CO_3 aus der salzsauren Lsg. von TiO_2. Amorph, unlösl. (Demoly).

Dikaliumorthotrititanat $K_2O.3TiO_2.3H_2O = K_2H_6Ti_3O_{10}$ oder $Ti(OK).(OH)_2—O—Ti(OH)_2—O—Ti(OK).(OH)_2$. Man behandelt das durch Schmelzen mit überschüssigem K_2CO_3 erhaltene K_2TiO_3 mit kaltem H_2O, versetzt vor dem Filtriren mit sehr viel H_2O, widrigenfalls das Salz milchig durch das Filter läuft. Zartes, weisses Pulver mit einem Stich ins Bräunliche, unter dem Mikroskop kryst. In kalter HCl vollständig lösl., wenn beim Auswaschen nur kaltes H_2O angewendet wurde. Bei 100° getrocknet in HCl nicht vollständig lösl. Aus dem geglühten Salz zieht HCl nur KOH aus und hinterlässt Dikaliummetadodekatitanat (s. d.). Das bei 100° getrocknete Salz hinterlässt beim Glühen mit NH_4Cl TiO_2 und KCl (H. Rose, J. **1847/48**. 940; P. A. **74**. 563). Das Salz verliert bei 100° 14,48% H_2O (Weber bei H. Rose).

Dikaliummetahexatitanat $K_2O.6TiO_2.2H_2O = K_2H_4Ti_6O_{15}$ oder $Ti(OK).(OH)_2—[O—Ti(OH)_2]_4—OTi(OK).(OH)_2$ entsteht durch Einwirkung von konz. HCl auf Dikaliummetatrititanat

$$2[Ti(OK).(OH)_2—O\underset{\underset{O}{\|}}{Ti}—O—Ti(OH)_2.OK] + 2HCl =$$

$$[Ti(OK).(OH)_2—O\underset{\underset{O}{\|}}{Ti}—O—Ti(OH)_2]_2O + 2KCl + H_2O$$

(Demoly l. c.).

Dikaliummetadodekatitanat $K_2O.12TiO_2 = K_2Ti_{12}O_{25}$.

$$\underset{\underset{O}{\|}}{Ti}(OK)—(O\underset{\underset{O}{\|}}{Ti})_{10}—O\underset{\underset{O}{\|}}{Ti}OK$$

bildet sich beim Behandeln des Orthotrititanates mit konz. HCl, Uebersättigen mit NH_3 und Glühen des Niederschlages (H. Rose, Gilb. **73**. 78).

Natriumtitanate. Natriummetatitanat Na_2TiO_3. TiO_2 treibt beim Schmelzen mit Na_2CO_3 eine äquivalente Menge CO_2 aus. Von den hierbei entstehenden Schichten besteht die obere aus unverändertem Na_2CO_3, die untere aus neutralem Natriumtitanat. Faserige Masse, welche sich mit H_2O zersetzt (Bunsen, J. **1866**. 782; A. **138**. 257). Zerfällt mit H_2O in NaOH und saures Salz: $2Na_2O.9TiO_2.5H_2O$ (Rose). Vor dem Löthrohr löst sich TiO_2 in Na_2CO_3 unter Aufschäumen zu einem dunkelgelben, in der Kälte grauweissen Glase, das nicht von der Kohle eingesogen wird und welches, wenn alles TiO_2 gelöst ist, beim Abkühlen kryst. erstarrt (Berzelius; Bunsen).

Krystallwasserhaltiges Natriummetatitanat $Na_2TiO_3.4H_2O$. Wie das entsprechende K-Salz (s. d.), farblos, llösl. in H_2O (Demoly l. c.).

Saure Natriumtitanate. Tetranatriummetaenneatitanat $2Na_2O.9TiO_2.5H_2O = Na_4H_{10}Ti_9O_{25}$. $Ti(ONa)_2.(OH)—[OTi(OH)_2]_7—OTi(ONa)_2.OH$ minus $3H_2O$. Sandiges, aus glasigen Stücken bestehendes Pulver. Wenn nicht erh. oder mit heissem H_2O behandelt, llösl. in Säuren; wird erhalten durch Behandeln des neutralen Salzes $Na_2TiO_3.4H_2O$ mit HCl (H. Rose, Gilb. 73. 78; P. A. 74. 566).

Dinatriummetaeikosititanat $Na_2O.20TiO_2 = Na_2Ti_{20}O_{41}$.

$Ti(ONa)—[OTi—]_{18}—OTiONa$ (mit je $=O$ an jedem Ti: $\|$ O) (H. Rose l. c.; Wunder, J. pr. [2] 4. 347).

Die Titanate $3TiO_2.2Na_2O$, $2TiO_2.Na_2O$ und $3TiO_2.Na_2O$, von denen das erste und zweite einer neuen Reihe von Titanaten angehören, während das dritte zu der Reihe der Zn-Salze ($3TiO_2.ZnO$) gehört, wurden von Cormimboeuf mit Benutzung der mineralisirenden Wirkung von Na_2WO_4 auf die Elemente der sesquibasischen Titanate durch Zusammenschmelzen erhalten (Cormimboeuf, Ch. C. 1893. 1. 67; C. r. 115. 823).

Calciumtitanat $CaTiO_3$ findet sich in der Natur als Perowskit. Man erhält diese Verbindung künstlich durch Zusammenschmelzen einer Mischung von TiO_2, SiO_2 oder einem kieselsauren Alkali und Na_2CO_3 oder K_2CO_3 und Hineinwerfen eines Stückchens $CaCO_2$ in die geschmolzene Masse, ferner durch Erhitzen einer Mischung von TiO_2, CaO und kohlensaurem Alkali sehr lange Zeit auf eine hohe T., so dass ein Theil des Lösungsmittels verdunstet (Ebelmen, J. 1851. 15, 16; C. r. 32. 710; 33. 525; A. 80. 211). Man erhält das Salz ferner durch Erhitzen eines Gemenges von TiO_2, SiO_2 und $CaCl_2$ auf Rothglut unter dem Einflusse eines feuchten CO_2-Stromes oder eines ebensolchen HCl-Stromes mit O gemengt. Man stellt zu diesem Zwecke das Reaktionsgemenge in einem Pt-Tiegel in einen hessischen Tiegel (in MgO eingebettet) und leitet die Gase durch ein in den Deckel des Thontiegels eingekittetes Porzellanrohr ein. Die nach 1- bis 2stündigem Schmelzen entstandene Masse zeigt bei Anwendung von CO_2 oberflächlich breite Blätter von basischem $CaCl_2$, bei Anwendung von HCl hält sie Rutilkryst., je mehr Luft eingeleitet wurde, desto mehr. In beiden Fällen isolirt abwechselnde Behandlung der Schmelze mit salzsaurem und mit alkalischem H_2O. Kryst. von $CaTiO_3$, die von zugleich vorhandenem Titanit und Rutil mechanisch getrennt werden (Hautefeuille, J. 1864. 217; A. ch. [4] 4. 163). Bildet sich ferner durch Zusammenschmelzen von TiO_2 und $CaCO_3$ bei Gegenwart von überschüssigem $CaCl_2$ (L. Bourgeois, J. 1886. 452; C. r. 103. 141; Bl. [2] 46. 262). Als Perowskit meist in schwarzen (auch rothen und gelben) Kryst., mimetisch tesseral, häufig zwillingsartig verbunden. Diamantglanz, häufig Metallglanz, doppelbrechend im polarisirten Licht; Härte 5,5; SG. 4,02 bis 4,04. Künstlich dargestellt gelbe, durchsichtige, fettglänzende, aus rektangulären Tafeln zusammengewachsene würfelähnliche Kryst. SG. 4. Zersetzt sich bei anhaltendem Schmelzen mit saurem Ammoniumsulfat; beim Glühen mit 5 bis 6 Thln. $CaCO_3$ im langsamen HCl-Strom bildet es kryst. TiO_2 (Hautefeuille).

Strontiumtitanat, Distrontiummetatrititanat $2SrO.3TiO_2 = Sr_2Ti_3O_8$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von TiO_2, $SrCO_3$ und $SrCl_2$ (letzteres im Ueberschuss). Gelbe bis braune Würfel, ihrem optischen Verhalten nach aus würfelförmigen Anhäufungen rhombischer Blättchen bestehend; SG. 5,1; zeigt schwache Doppelbrechung (L. Bourgeois, J. **1886**. 452; C. r. **103**. 141; Bl. [2] **46**. 262).

Baryumtitanat $2BaO.3TiO_2$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit $BaCO_3$ bei Gegenwart von $BaCl_2$ im Ueberschuss. Lebhaft glänzende, stark lichtbrechende, gelbe bis braune Würfel oder Würfeloctaëder, ihrem optischen Verhalten nach rhombisch. SG. 5,91 (L. Bourgeois, J. **1886**. 452; C. r. **103**. 141; Bl. [2] **46**. 262).

$BaTiO_3$ bildet sich in amorphem Zustande beim Erhitzen von $2(TiO_2Fl_2).3BaFl$ (Piccini, J. **1887**. 550; G. **17**. 479).

Magnesiumtitanate. Magnesiummetatitanat $MgTiO_3$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit $MgCl_2$ und etwas NH_4Cl bei Weissglut. Glänzende, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische, harte Tafeln vom SG. 3,9.

Magnesiumorthotitanat Mg_2TiO_4 bildet sich beim heftigen Glühen bei Weissglut eines Gemenges von MgO, TiO_2 und NH_4Cl. Stark lichtbrechende, glänzende, reguläre Octaëder, härter als Glas; SG. 3,52. Saures Ammoniumsulfat zersetzt diese Titanate beim Schmelzen (Hautefeuille, J. **1864**. 217; A. ch. [4] **4**. 163; vergl. auch Bourgeois, Ch. C. 1893. **1**. 226).

Zinktitanate. Beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit $ZnSO_4$ und K_2SO_4 in den entsprechenden Verhältnissen erhält man bei den erforderlichen Tn.:

Zinkorthotitanat Zn_2TiO_4 bei heller Rothglut; schwarze, krystallin. Massen; SG. 4,16 bei 20°.

Zinkmetatitanat $ZnTiO_3$ bei Hellrothglut; hellviolette, zuweilen krystallin. Masse; SG. 3,17 bei 20°.

Basisches Zinkorthotitanat $Zn_2TiO_4.ZnO$ bei Dunkelrothglut; gelbes Krystallpulver; SG. 3,83 bei 20°.

Saures Zinkmetatitanat $(ZnTiO_3)_4.TiO_2$ bei Kirschrothglut; braune Krystallblätter; SG. 3,68 bei 19° (L. Lévy, B. **21**. 706c; C. r. **105**. 378; **107**. 421; Ch. C. 1888. **2**. 1200).

Saures Zinkmetatitanat $ZnTiO_3.TiO_2$ wird im Allgemeinen erhalten beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit ZnO bei Gegenwart eines Chlorids oder Fluorids, am besten im Perrot'schen Ofen. Violette oder stahlgraue Nadeln; SG. 4,92 bei 15° (L. Lévy, J. **1887**. 552; C. r. **105**. 378; Ch. C. **1887**. 1221).

Manganoorthotitanat Mn_2TiO_4 bildet sich beim Zusammenschmelzen von TiO_2 mit Manganchlorür oder -fluorür und NaCl (Hautefeuille, A. ch. [4] **4**. 129).

Manganometatitanat $MnTiO_3$ bildet sich durch Zusammenschmelzen von $MnCl_2$ mit TiO_2. Hexagonale Tafeln, mit Pyrophanit identisch (Bourgeois, Ch. C. 1893. **1**. 226).

Eisentitanate. Ferroorthotitanat Fe_2TiO_4 bildet sich beim Zusammenschmelzen von TiO_2, Ferrochlorid oder -fluorid und NaCl. Kleine,

prismatische, dunkel purpurfarbige, stahlglänzende Kryst. rhombischen Systems. SG. 4,37 (Hautefeuille, J. **1864**. 218; C. r. **59**. 733; A. ch. [4] **4**. 129).

Ferrotitanat $FeTiO_3$ findet sich natürlich als Titaneisenerz: 1. hexagonal rhomboëdrisch-tetartoëdrisch als Menaccanit (Titaneisen), 2. regulär? als Iserit.

Vorkommen. Sitzende Kryst. in Spalten der kryst. Schiefer, z. B. in der Dauphinée. Schwebend gebildete Kryst. im Miascit des Ilmengebirges. In kryst. Schiefern, z. B. mit Apatit bei Kragerö, mit Talk und Bitterspath bei Ingelsberg bei Gastein; schwebend gebildete Täfelchen als Gemengtheile eruptiver Gesteine, wie Dolerit, Diabas, derbe Körner in Basalt bei Unkel am Rhein, derbe Massen bei Egersund in Norwegen, sekundär lose als kleines Gerölle (Iserit) auf der Iserwiese im Riesengebirge, als Sand (Menaccanit) in Cornwall. Grössere Mengen von Titaneisensand finden sich in den linken Zuflüssen des St. Lorenzstromes in Kanada etc. Findet sich in gangförmigen Lagern bei St. Olafsfeld bei Ekersund und in dem Storgange bei Soggendal, Norwegen (Noridfeld von Ekersund-Soggendal) in bis zu 12 m mächtigen Gängen, welche mehrere Kilometer lang sind (J. H. L. Vogt, Ch. C. 1889. **2**. 936); grossartige Ablagerungen an der Westküste von Süd-Amerika (Domeyko, J. **1869**. 1229; A. Min. [6] **16**. 540); findet sich ferner in dem Seufzergründel bei Hinterhermsdorf, Sächsische Schweiz, neben Magneteisen etc. (A. Stelzner, J. **1871**. 1142). Zusammenstellung der verschiedenen Vorkommnisse von Ti-haltigem Magneteisensand H. J. Burkart (J. **1871**. 1142). Die den Doleriten beigemengte Fe-Verbindung ist niemals Magneteisen, sondern Titaneisen (F. Sandberger, J. **1873**. 1183). Titaneisen findet sich in grossen Kryst. in einem Quarz eingebettet, der in einem Glimmerschiefer lagert, bei Litchlfield, Connecticut (M. R. Garnes, Ch. C. **1888**. 133).

Künstliche Darstellung. Man erh. fein gepulvertes metallisches Fe mit etwas geglühtem Fe_2O_3, amorphem TiO_2 und HFl 24 Stunden lang bei 300° in einem Pt-Rohr, das in einem cylindrischen, in der Mitte ausgebohrten Stahlbolzen sich befindet und mit Pt-Blech, Cu- und Stahlplatten bedeckt und durch Schrauben zu verschliessen ist. Es bilden sich schwarzglänzende Blättchen von Titaneisen und Octaëder von Magnetit (W. Bruhns, Ch. C. 1889. **2**. 887). Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Fe_2Cl_6 und TiO_2. Schwarz, magnetisch und vollkommen übereinstimmend mit natürlichem Titaneisen (Bourgeois, Ch. C. 1893. **1**. 226).

Eigenschaften. Schwarze Kryst. oder derbe Massen, bald stark, bald wenig oder gar nicht magnetisch. Durch HCl nur schwer zersetzbar (Unterscheidung von Magnetit). SG. 4,3 bis 4,9. Härte 5 bis 6. Vor dem Löthrohr unschmelzbar, gibt mit konz. H_2SO_4 erh. eine blaue Farbe. Studien über Titaneisen vom Binnenthal H. Bücking (J. **1877**. 1272; Z. Kryst. **1**. 562), Nachtrag hierzu (J. **1878**. 1211; Z. Kryst. **2**. 416); vergl. hierzu Sadebeck's abweichende Ansichten (J. **1878**. 1211; J. Min. **1878**. 287).

Zusammensetzung. Das rhomboëdrisch kryst. und meist derbe Titaneisen ist $FeOTiO_2$ oder $mFeOTiO_2 + nFe_2O_3$; ein Theil von FeO kann durch MgO oder MnO ersetzt werden, so weit, dass $FeOTiO_2 + MgOTiO_2$ (SG. 4,313) vorkommt. Ausserdem kennt man Titaneisen

von der Zusammensetzung m$FeOTiO_2$ + n$Fe_2O_3TiO_2$ (FeO zum Theil durch MgO ersetzt) und Titaneisen, nur aus Fe_2O_3 und TiO_2 bestehend ($5Fe_2O_3 + 11TiO_2$ von Harthau, $Fe_2O_3 + 5TiO_2$ mit etwas $FeOTiO_2$ aus Norwegen). Der TiO_2-Gehalt steigt bis auf 59% und fällt auf 3,58%. Mosander fand im Titaneisen etwas CaO, Cr_2O_3, CeO, Y_2O_3, SnO_2, Damour Ta_2O_5. Im Titanmagneteisen ist ein Theil des Fe_2O_3 durch $FeOTiO_2$ ersetzt.

Analysen von Titaneisen.

	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	SG.
1	24,94	21,75	51,29	1,75	—	5,21
2	8,27	51,81	37,22	2,03	0,78	4,905
3	5,20	61,36	30,25	1,23	0,48	5,075

1 Octaëdrisches Titanmagneteisen aus Nephelinit von Meiches nach Knop; 2 Derbes aus Basalt von Unkel (schlackiges Magneteisen) nach Rammelsberg; 3 Magnetischer Fe-Sand vom Müggelsee bei Berlin nach Rammelsberg (J. Roth, Chem. Geol. 1. 38).

Domeyko fand, dass die grossartigen Ablagerungen von Titaneisen an der Westküste von Südamerika Mengungen zweier Varietäten, einer magnetischen (a) und einer unmagnetischen (b) darstellen:

	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO
A a	2,9	28,0	69,4	Spur	Spur
b	40,87	33,8	24,85	0,48	—
B a	19,2	29,7	48,7	0,9	1,0
b	22,8	15,8	61,5	—	—

A Nördlich von Papudo bei Valparaiso; B von Punta Arenas an der Magelhães-Strasse.

Stets ist Quarz beigemengt, bei A 1,8%, bei B 8 bis 9%, der wahrscheinlich aus dem Syenitgranit stammt (Domeyko, J. 1869. 1229; A. Min. [6] 16. 540).

Analysen von Titaneisen aus Greensboro (Nord-Carolina).

	Fe_3O_4	TiO_2	Mn_2O_3	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Rest
1	46,91	2,63	nicht bestimmt							—
2	60,03	16,06	nicht bestimmt							—
3	79,78	12,08	0,28	0,32	0,75	4,62	0,13	2,04	—	—
4	84,27	4,95	—	—	—	4,81	0,24	—	1,66	3,25
5	82,68	8,72	0,42	0,40	1,89	3,93	0,17	1,36	—	—
6	81,30	12,32	Spur	Spur	1,04	3,87	0,64	0,49	0,34	—
7	83,42	8,65	0,12	0,83	1,50	2,90	0,75	2,02	—	—
8	79,14	13,74	0,69	Spur	0,52	4,50	0,72	0,54	—	—

(J. P. Lesley, J. 1871. 1163).

Analyse des Titaneisens aus dem Dolerite des Frauenberges bei Heubach an der bayerisch-kurhessischen Grenze:

TiO_2	FeO	MnO	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3	SG.
46,21	40,50	Spur	1,54	12,32	Spur	4,70

Die Analysen entsprechen der Formel $Fe_2O_3 + 6FeTiO_3$ (Petersen, J. **1873**. 1183). Die Analyse eines durch Grösse ausgezeichneten Titaneisenkryst. (Gew. 2 kg) weist auf die Formel $3Fe_2O_3\,5TiO_2$ ($TiO_2 = 46{,}42$, $Fe_2O_3 = 52{,}67$, $FeO = 1{,}07$) (F. Nies und E. v. Gerichten, J. **1873**. 1183).

Analyse eines Mg-haltigen Titaneisens im Diamantsand von Du Toites Tan, Südafrika:

	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	Rest	SG.
A gef.	52,69	6,91	26,50	11,85	2,07	4,436 bei 14°
B korr.	53,79	7,05	27,06	12,10	—	—

(Cohen, J. **1877**. 1273).

Analyse von schottischem Titaneisen:

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SG.
1	20,60	1,40	1,44	63,55	11,26	0,02	1,79	—	4,916
2	21,11	1,63	0,36	66,32	8,26	1,36	0,21	0,37	—

1 Vanlup auf Mainland, Shetland; 2 Skewsbrugh auf Papa Stour, Shetland (F. Heddle, J. **1881**. 1356).

Analyse von Titaneisen, den frischen und zersetzten Korund von Bradford, Coosa-County, Alabama, theils überziehend, theils durchsetzend:

TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	SiO_2
17,62	3,73	67,36	11,14	0,27	0,41

(F. A. Genth, J. **1883**. 1838).

Analyse von Ilmenit aus einem Blocke hornblendeführenden Granits vom Hügel Ben Bhreck, südöstlich von Tongue, Schottland:

TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO_2
50,65	9,87	17,78	5,17	3,14	11,64	1,72

(F. Heddle, J. **1874**. 1913).

Analyse von Titaneisen aus den Adern eines Olivinfelsens von Cartersgrube, Nord-Carolina:

	TiO_2 [1])	Fe_2O_3	FeO	MgO	SiO_2	SG.
1 a	52,73	8,08	33,08	5,33	0,14	4,67
b	52,71	nicht best.	32,96	nicht best.	0,16	—
2	52,64	10,07	31,11	5,33	Spur	4,68

[1]) „Titanic Oxyd".

1 Schlecht entwickelte Kryst.; 2 4 bis 5 cm grosse Knollen (F. A. Genth, J. **1885**. 2270).

Analyse von Titaneisen (Ilmenit) aus den Phylliten von Rocroi, Belgien:

	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	K_2O	Na_2O
1	52,21	2,14	1,83	3,52	27,16	13,60	0,43	0,23	0,19
2	50,68	—	—	3,92	30,25	15,15	—	—	—

(C. Klement, J. **1886**. 2237).

Analyse von Titaneisen aus dem Sande der Röslau, Fichtelgebirge:

TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO
48,12	24,95	27,96	0,29

(F. v. Sandberger, Ch. C. 1893. 1. 1042).

Konstitution. Titaneisen wird entweder als Ferrotitanat ($TiO.O_2Fe$) mit variabeln isomorphen Beimengungen von Fe_2O_3 oder als isomorphe Mischung von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 aufgefasst. Da nun reduzirende Mittel TiO_2 höchstens zur Verbindung Ti_7O_{12} reduziren, so nehmen Th. Koenig und O. v. d. Pfordten an, dass bei der Reduktion des Titaneisens aus TiO_2 kein Ti_2O_3 entstehen kann, es muss daher vorkommenden Falls in demselben bereits vorgebildet vorhanden sein. Die Reduktion mit H ergab einen Gewichtsverlust von 12,33 bis 12,23%, entsprechend der Formel $7FeTiO_3 + 18H = Ti_7O_{12} + 7Fe + 9H_2O$, wobei zu bedenken ist, dass die Reduktion zu Ti_7O_{12} im Glasrohr nicht vollständig ist. Die Formel $Fe_2O_3Ti_2O_3 + 6H = Ti_2O_3 + 2Fe + 3H_2O$ verlangt eine Abnahme von 15,7%. Nach Auflösung von Fe in verd. Säure nahm der Rückstand beim Glühen an der Luft 2,15 bis 2,53% O auf (berechnet für Ti_2O_3 11,11%). Aehnlich verliefen Reduktionsversuche mit H_2S. $FeTiO_3 + H_2S = FeS + TiO_2 + H_2O$ erfordert 10,52% Zunahme, $Fe_2O_3Ti_2O_3 + 2H_2S = Ti_2O_3 + 2FeS + 3H_2O$ fordert 5,26% Zunahme, gefunden 9,43 und 9,73%. Hiernach ist das Titaneisen als Ferrotitanat mit beigemischtem Fe_2O_3 zu betrachten (Th. Koenig und O. v. d. Pfordten, Ch. C. 1889. 2. 401; B. 22. 1485).

Ferrititanat entsteht durch Zusammenschmelzen von Titaneisen mit $CaCl_2$; lange, stahlglänzende, dunkelblaue Nadeln (Wöhler und Liebig, P. A. 21. 578). Eine in hexagonalen Tafeln oder eisenschwarzen Lamellen kryst. natürliche Verbindung, 47,35 Fe_2O_3, 53 TiO_2 haltend, untersuchte Hesse (J. 1856. 839).

Kobaltometatitanat $CoTiO_3$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von $CoCl_2$ mit TiO_2 (Bourgeois, Ch. C. 1893. 1. 226).

Nickelmetatitanat $NiTiO_3$ wie die vorige Verbindung (Bourgeois l. c.).

Säurederivate (komplexe Säuren) der Titansäure und deren Salze.

Das Titandioxyd (Titansäure) verhält sich starken Säuren gegenüber wie eine Base, bildet aber mit ihnen Verbindungen, welche ihrerseits sich häufig wie Säuren verhalten und mit Alkalien Salze zu bilden vermögen.

Titanschwefelsäure, schwefelsaure Titansäure. **Titanschwefelsäureanhydrid** $TiO_2.SO_3$ entsteht, wenn man eine Lsg. von Titansäure $Ti(OH)_4$ in konz. H_2SO_4 zur Trockne dampft, das erhaltene weisse Pulver zur Entfernung überschüssiger H_2SO_4 auf poröse Thonplatten bringt und den Rückstand bei 350 bis 400° trocknet. Feste, harte Masse, die von H_2O langsam zersetzt wird (V. Merz, J. 1866. 198; J. pr. 99. 162).

Titanschwefelsäurehydrat $TiO_2 . SO_3 . H_2O$ entsteht durch Fällen verd. salzsaurer Titansäure als weisser Niederschlag (Merz l. c.).

Titansäuresulfat $TiS_2O_8 + 3H_2O = Ti(SO_4)_2 + 3H_2O$ bildet sich bei Oxydation des Titansesquioxydsulfates durch HNO_3, wobei die violette Lsg. des letzteren entfärbt wird. Nach dem Eindampfen klare, durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, harzähnliche Masse, die mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und an der Luft zerfliesst; lösl. in H_2O (Glatzel, B. 1876. 1833).

Kaliumtitansulfat $K_2O . TiO_2 . 3SO_3$. Wird die Schmelze von TiO_2 in $KHSO_4$ mit konz. H_2SO_4 übergossen und der grösste Theil der Säure bei niedriger T. wieder verdampft, so erhält man eine kryst. Masse, welche beim Behandeln mit H_2O obige Verbindung zurücklässt. Kleine, in H_2O und HCl schwer lösl. Kryst. Zersetzen sich allmählich mit viel H_2O (Wöhler, P. A. 7. 423; Warren, J. 1857. 175; P. A. 102. 449). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man „Titansulfat“ in H_2O löst, zu dieser Lsg. eine berechnete Menge von K_2SO_4 bringt und unter der Luftpumpe über H_2SO_4 kryst. lässt. Formel: $K_2SO_4 + Ti(SO_4)_2 + 3H_2O$ (Glatzel, B. 9. [2] 1834; J. 1876. 262).

Konstitution dieser Verbindungen. Das „Anhydrid“ kann folgende Konstitution haben:

$$TiO_2 . SO_3 =$$

$$O{=}Ti{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}}SO_2 \quad \text{oder} \quad Ti{\equiv}O_4{\equiv}S = O$$

Titanylsulfat — Thionyltitanat

Die erstere Form lässt folgende Hydratbildungen zu:

$$a)\ O{=}Ti{=}O_2{=}SO_2 + H_2O = {\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}}{>}Ti{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}}SO_2$$

$$b)\ O{=}Ti{=}O_2{=}SO_2 + 2H_2O = {\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}}{>}Ti{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}}S(=O){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}}$$

$$c)\ O{=}Ti{=}O_2{=}SO_2 + 3H_2O = {\genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{HO}}{>}Ti{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}}S{\equiv}(OH)_4.$$

Die zweite Form des Anhydrids liefert mit $2H_2O$ und $3H_2O$ dieselben Verbindungen wie die erste:

$$d)\ Ti{\equiv}O_4{\equiv}S{=}O + H_2O = Ti(OH){\equiv}O_3{\equiv}S(OH){=}O$$

$$e)\ Ti{\equiv}O_4{\equiv}S{=}O + 2H_2O = (OH)_2Ti{=}O_2{=}S(OH)_2{=}O \quad = b.$$

$$f)\ Ti{\equiv}O_4{\equiv}S{=}O + 3H_2O = (OH)_2{=}Ti{=}O_2{=}S{=}(OH)_2(OH)_2 \quad = c.$$

Alle diese Hydrate müssen den Charakter von krystallwasserhaltigen Körpern, nicht aber sauren Charakter besitzen, da die eigentlich sauren Hydroxyde der H_2SO_4 sowohl wie der H_2TiO_3 (welche ja hauptsächlich als Metasäure Salze bildet) unter einander abgesättigt sind. Erst eine weitere Hydratisirung des Hydrates c oder f:

$$(OH)_2Ti{=}O_2{=}S{\equiv}(OH)_4 + H_2O = (OH)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Ti}}{-}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{S}}{\equiv}(OH)_4$$

würde zu einem Körper führen, der sich wie eine zweibasische Säure verhalten und Salze bilden würde. In dieser Säure oder deren Salzen, wenn sie krystallwasserfrei sind, kann dann die Anhydrirung wieder nach beiden Schemen rückwärts verlaufen, nämlich zu:

$$O{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Ti}}{-}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{SO_2}} \text{ oder zu } \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Ti}}\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{O}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{S}}{=}O.$$

Nun ist aber letztere Formel (Gleichheit der W. des Ti unter einander vorausgesetzt) identisch mit d, es müsste sich also das Hydrat $TiO_2SO_3.H_2O$ (Merz) wie eine Säure verhalten, was nicht der Fall ist. Dies spricht dafür, dass die Verbindungen von TiO_2 und $SO_3 + H_2O$ folgendermassen aufgefasst werden können:

$$TiO_2.SO_3.H_2O = (OH)_2{=}Ti{=}O_2{=}SO_2$$

$$TiO_2.SO_3.2H_2O = (OH){=}TiO_2{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{S}}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$$

$$TiO_2.SO_3.3H_2O = (OH)_2{=}Ti{=}O_2{=}S(OH)_4,$$

dass aber insbesondere die Verbindung $TiO_2 + SO_3$ als $O{=}Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}SO_2$ Titanylsulfat oder Sulfurylmetatitanat, nicht aber als Thionylorthotitanat aufzufassen ist.

Weder die Säure $O{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{Ti}}{-}O{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{SO_2}}$, welche wie die Chrompyroschwefelsäure eine gemischte Pyrosäure sein würde, noch ihre Salze sind bekannt.

Titansalpetersäure, Salpetersaure Titansäure $5TiO_2.N_2O_5.6H_2O$ bleibt in glänzenden Blättchen zurück, wenn eine Lsg. von NH_3-freiem Titansäurehydrat in HNO_3 über Aetzkalk verdunstet wird. Lösl. in kaltem H_2O, beim Erhitzen koagulirt Metatitansäurehydrat (Merz, J. 1866. 199; J. pr. 99. 162).

Wenn der hohe TiO_2-Gehalt dieser Verbindung nicht durch Verunreinigung des reinen Nitrates $O = Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{-ONO_2}{-ONO_2}.xH_2O$ hervorgebracht ist, so würde diese Verbindung sich von den polymeren Titansäuren ableiten und als ein Derivat der Säure $HO\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}\left(O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}\right)_3O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}OH$ betrachtet werden können, nämlich als:

$$O_2N{-}O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}{-}\left(O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}\right)_3{-}O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{Ti}}{-}ONO_2\,.6H_2O.$$

Titanphosphorsäuren. Titanphosphorige Säure (phosphorigsaure Titansäure) bildet sich aus den Komponenten beim Vermischen von $TiCl_4$ mit PCl_3, beide in wässeriger Lsg. Weisser Niederschlag, zersetzt sich bei der trockenen Dest. unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes (H. Rose, P. A. 9. 47).

Titanphosphorsäure, Phosphorsaure Titansäure. **Titanphosphorsäureanhydrid** $Ti_2P_2O_9 = 2TiO_2 . P_2O_5$ bildet sich beim Entwässern des auf nassem Wege entstehenden Hydrates (Merz, J. **1866.** 199; J. pr. **99.** 162); beim Schmelzen von Orthophosphorsäure bei einer T., ehe sie H_2O abzugeben beginnt (also unter 420°), Auflösen von Titansäurehydrat darin und Erkaltenlassen (P. Hautefeuille und J. Margottet, J. **1886.** 446; C. r. **102.** 1017). Stengelartige, amorphe, schwer schmelzbare Gebilde (Merz). Octaëder oder Würfeloctaëder von vollkommener Regelmässigkeit und starkem Lichtbrechungsvermögen (P. Hautefeuille und J. Margottet).

Titanphosphorsäurehydrat $TiPO_3 . (OH)_3 = \frac{1}{2} [2TiO_2 . P_2O_5 . 3H_2O]$ bildet sich beim Fällen einer salzsauren Titansäurelsg. durch phosphorsaures Ammoniak (V. Merz, J. **1866.** 199; J. pr. **99.** 162; vergl. auch H. Rose, P. A. 9. 47; R. Weber, J. **1863.** 210; P. A. **120.** 287). Beim Eintragen von Titanphosphorchlorid oder Titanphosphoroxychlorid in kleinen Portionen in Aethyl- oder Methylalkohol erhält man phosphorsauren Chlortitansäuretriäthoxyläther nach: $TiPCl_9 + 7C_2H_5OH = 4HCl + 4C_2H_5Cl + TiCl(OC_2H_5)_3PO_4H_3$; $TiPCl_7O + 6C_2H_5OH = 3HCl + 3C_2H_5Cl + TiCl(OC_2H_5)_3PO_4H_3$. Nach Entfernung des Alk. hinterbleibt das Reaktionsprodukt als eine gummiartige Masse von metallischem Geschmack, welche mit H_2O sich unter Bildung von phosphorsaurem Titansäurediäthoxyläther $TiO(OC_2H_5)_2PO_4H_3$, bei der trockenen Dest. aber unter Abgabe von Chloräthyl und Aethyläther in Titanphosphorsäure verwandelt (E. Wehrlin und E. Giraud, J. **1877.** 278; C. r. **85.** 288). Auf nassem Wege erhält man zunächst einen gallertartigen Niederschlag, der beim Trocknen auf 110 bis 120° zu einer weissen, kreidigen Masse eintrocknet von obiger Zusammensetzung. Letztere verwandelt sich beim Glühen in das Anhydrid (V. Merz l. c.).

Durch Auflösen von TiO_2 in geschmolzenem Kaliummetaphosphat erhält man, je nachdem eine geringere oder grössere Menge Säure angewandt wird:

$TiO_2 . P_2O_5$ Würfeloctaëder, vergl. oben.

$K_2O . 4TiO_2 . 3P_2O_5$ kubische Kryst.

Aus Kaliumpyro- und -orthophosphat erhält man:

$K_2O . 2TiO_2 . P_2O_5$, grosse klinorhombische Kryst.

In ähnlicher Weise erhält man aus Natriummetaphosphat:

$Na_2O . 4TiO_2 . 3P_2O_5$, Rhomboëder; aus Natriumpyro- und -orthophosphat:

$6Na_2O . 3TiO_2 . 4P_2O_5$, Prismen (L. Ouvrard, B. **23.** c. 679; C. r. **111.** 177 bis 179).

Calciumsilicotitanit $CaSiTiO_5 = CaO . SiO_2 . TiO_2$ findet sich natürlich als Titanit (Sphen) und Guarinit; bildet sich beim Erhitzen einer Mischung von SiO_2, TiO_2 und $CaCl_2$, wobei offenbar zunächst $TiCl_4$ und Calciumsilikat gebildet werden (bei zu heftigem Erhitzen entweicht $TiCl_4$), die sich dann zu Calciumsilicotitanit zersetzen. Rhombische Pris-

men von der Form, dem SG. und der Zusammensetzung des Sphen (Hautefeuille, J. **1864**. 217; A. ch. [4] **4**. 163).

Beim Zusammenschmelzen von SiO_2, TiO_2 und SnO_2 erhält man Kryst., welche die drei Säuren enthalten (Bourgeois, J. **1887**. 549; C. r. **104**. 231; Bl. **47**. 297).

Titan und Chlor.

Ti bildet mit Cl die Verbindungen $TiCl_4$ (Methantypus), Ti_2Cl_6 (Aethantypus) und Ti_2Cl_4 (Aethylentypus).

Titantetrachlorid.

$TiCl_4$; MG. 190; 100 Thle. enthalten 25,3 Ti, 74,7 Cl.

Bildung und Darstellung. Bildet sich beim Erhitzen von metallischem Ti in Cl unter starker Verbrennungserscheinung (Wöhler, J. **1849**. 266; A. **73**. 34; **74**. 212) oder beim Erhitzen von metallischem Ti im HCl-Gase (V. Merz, J. **1866**. 195; J. pr. **99**. 157; S. George, P. A. 3. 171); beim Erhitzen von TiO_2 im Cl-Strome, für sich oder bei Gegenwart von Kohle, kohlenbildenden oder überhaupt C-haltigen reduzirenden Substanzen (Dumas, P. A. **7**. 532; A. ch. **33**. 386; Friedel und Guérin, Bl. [2] **23**. 289; Pierre, A. ch. [3] **20**. 21; Demoly, J. **1849**. 269; C. W. Watts und A. Bell, J. **1878**. 192; Ch. Soc. Ind. **33**. 442); TiO_2 und CCl_4 (Demarçay, B. **20**. 96c; C. r. **104**. 111); beim Erhitzen mannigfacher anderer Ti-Verbindungen im Cl-Strome (Cyanstickstofftitan Wöhler, A. **73**. 36; George, P. A. 3. 171).

Zur Darstellung von $TiCl_4$ wird feingepulvertes TiO_2 oder Rutil mit Kohle und Stärkekleister oder Leinöl zu einem formbaren Teige angerührt, derselbe zu Kügelchen geformt, getrocknet, im Tiegel bei Luftabschluss ausgeglüht und sodann in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase im Cl-Strome geglüht. Das erhaltene, durch eine Kältemischung kondensirte Produkt wird durch wiederholte Rektifikation gereinigt und schliesslich durch Schütteln mit Hg von den letzten Spuren anhaftenden Cl gereinigt (Dumas l. c.; Demoly l. c.). Sollte hierbei immer noch ein Stich ins Gelbliche der Flüss. anhaften, so erh. man mit Hg im zugeschmolzenen Rohre auf 120° (A. Geuther, Lehrb. 585). Die gelbliche Färbung kann aber auch von beigemengtem Vanadinoxychlorid herrühren und wird dann durch Natriumamalgam beseitigt (O. v. d. Pfordten, A. **237**. 202; R. Wagner, B. **21**. 960a).

Eigenschaften. Wasserhelle, an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüss. Sied. 135° bei 763 mm (Dumas bei Kopp), 136° bei 762 mm (Pierre, J. **1847/48**), 135° (Duppa, J. **1856**), 135,9° bei 752,6 mm, korrigirt und reduzirt 136,41° (Thorpe, Soc. **37**. 329); SG. 1,76041 bei 0°, verglichen mit H_2O von 4° (Thorpe l. c.). Erstarrt bei —25° noch nicht (Pierre); spez. Wärme t = 13 bis 99 0,18812 (Regnault, P. A. [1841] **53**. 60, 243), des gasförmigen bei

konstantem Druck, bezogen auf ein gleiches Gewicht H_2O, t = 163 bis 271 0,12897 (Regnault, Mém. d. l'ac. 1862. **1.** 26). Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 0 bis 100° 0,00108603, innerhalb —22° bis +134° (Formel siehe $SiCl_4$) a = 0,00094257; b = 0,00000134579; c = 0,00000000088804 (Pierre l. c.); $v = 1 + 0{,}000982612t + 0{,}000000505528\ t^2 + 0{,}0000000013052t^3$.

t	Spez. Wärme	t	Spez. Wärme	t	Spez. Wärme
0°	100000	50°	105104	100°	110845
5	100493	55	105643	105	111469
10	100988	60	106188	110	112103
15	101487	65	106741	115	112749
20	101990	70	107302	120	113406
25	102496	75	107870	125	114075
30	103007	80	108447	130	114756
35	103523	85	109033	135	115448
40	104044	90	109627	140	116155
45	104571	95	110231		

(Thorpe, Soc. **37.** 330).

Zersetzt H_2O unter Abscheidung von Titansäure, die aber in der salzsauren Flüss. gelöst bleibt, aus der nach dem Eindampfen wasserhaltiges Titantetrachlorid $TiCl_4.5H_2O$ auskryst. Diese Verbindung ist stark hygroskopisch, zerfliesst an der Luft und verwandelt sich bei anhaltendem Trocknen im Vakuum in eine um 3 Mol. H_2O ärmere (Demoly l. c.; vergl. jedoch O. v. d. Pfordten, B. **21.** 1713).

$TiCl_4$ gibt mit K erh. metallisches Ti (s. d.), mit Na schon bei 130 bis 150° (F. C. Robinson und C. Hutchins, J. **1884.** 438; Am. **6.** 74). Bei gewöhnlicher T. wird es durch Na und Natriumamalgam zu $TiCl_2$ reduzirt (O. v. d. Pfordten, A. **237.** 218). Wird mit H durch ein glühendes Rohr geleitet zu Ti_2Cl_6 (s. d.), mit H_2S zu TiS_2 (s. d.) reduzirt. Durch Sn wird die wässerige Lsg. nicht reduzirt (Wöhler, J. **1853.** 334; A. **85.** 253), das H_2O-freie $TiCl_4$ aber durch molekulares Ag zu Ti_2Cl_6 (C. Friedel und J. Guérin, J. **1875.** 217; C. r. **81.** 889). Vereinigt sich mit Cl-haltigen anorganischen und organischen Verbindungen zu meist wohlkrystallisirenden Doppelverbindungen, so mit PCl_5 und PCl_3, POCl, Sulfuryloxychlorid, Chlorschwefel, Cyanchlorid (siehe dieselben), Acetylchlorid, Benzoylchlorid (A. Bertrand, J. **1880.** 232; Bl. [2] **33.** 565), ferner mit Cyanwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Aethyläther, Alk., Essigäther, Oxalsäureäther, Benzoësäureäther etc. Reagirt mit Zinkäthyl (Paternò und Peratoner, B. **22.** 467). Bildet mit H_2O Titansäurechloride (R. Wagner, B. **21.** 960a; F. König, O. v. d. Pfordten, B. **21.** 1708a; **22.** 1485a).

Titanchloridchlorschwefel $(TiCl_4)_2.SCl_4$ bildet sich direkt aus den Komponenten. Gelbe Kryst., sehr hygroskopisch und zerfliesslich, zersetzt sich beim Erhitzen, desgleichen mit H_2O und HNO_3 (R. Weber, **1867.** 206; P. A. **132.** 452; H. Rose, P. A. **15.** 145; **16.** 57; **42.** 517).

Titanchloridsulfuryloxychlorid bildet sich aus den Komponenten unter HCl-Entwickelung, indem man Schwefelsäuremonochlorid (Sulfuryloxychlorid) tropfenweise zu $TiCl_4$ fliessen lässt. Trockenes, gelbes, amorphes Pulver, zerfliesst an feuchter Luft (F. Clausnitzer, J. **1878**. 208; B. **11**. 2011).

Titanchloridselenoxychlorid $TiCl_4 . 2SeOCl_2$ bildet sich aus den Komponenten. Gelbes Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen, desgleichen mit H_2O, NH_3 etc. (Weber, J. **1865**. 144; A. B. **1865**. 154).

Titanchloridnitrosylchlorid bildet sich beim Einleiten von Untersalpetersäure in $TiCl_4$. Kryst. regulär, zersetzt sich mit H_2O (Hampe, J. **1863**. 166; A. **126**. 47).

Ein ähnliches, vielleicht identisches Produkt entsteht beim Einleiten von Nitrosylchlorid in $TiCl_4$. Citronengelbe, stark lichtbrechende, reguläre Kryst.; zersetzt sich mit H_2O (Weber, J. **1863**. 164; P. A. **118**. 476).

Titanchloridammoniak $TiCl_4 . 4NH_3$ bildet sich beim Einleiten von trockenem NH_3 in $TiCl_4$, wobei unter Wärmeentwickelung die Masse fest wird. Braunrothes Pulver, sehr hygroskopisch und zerfliesslich, zersetzt sich bei der trockenen Dest. unter Hinterlassung von Stickstofftitan (H. Rose, P. A. **16**. 57; **24**. 109; Persoz, A. ch. **44**. 321).

Titanchloridammoniumchlorid bildet sich bei der trockenen Dest. des Titanchloridammoniaks als ein weisses, in H_2O lösl. Sublimat, jedoch von wechselnder Zusammensetzung der Komponenten. Es werden erhalten $TiCl_4 . 3NH_4Cl$ und $TiCl_4 . 6NH_4Cl$ (H. Rose, P. A. **16**. 57; **24**. 109; Merz, Gmelin **2**. [2] 28).

Titanchloridphosphorpentachlorid $TiCl_4 . PCl_5$ bildet sich aus den Komponenten beim Erhitzen einer Mischung beider Chloride, oder wenn die Dämpfe derselben durch ein glühendes Rohr geleitet werden, sowie beim Erhitzen derselben im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, ferner beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von PCl_3 und $TiCl_4$. Citronengelber Körper, der ohne zu schmelzen sublimirt; sehr hygroskopisch; zersetzt sich mit H_2O, löst sich in verd. Säuren, wohl auch unter Zersetzung, ebenso in Alk. und Ae. Mit Alk. bilden sich Phosphorsäurechlortitansäureäther, die bei der trockenen Dest. Titanphosphorsäure hinterlassen (s. d.) (Weber, J. **1867**. 206; P. A. **132**. 452; Tüttschew, J. **1867**. 205; A. **141**. 111; E. Wehrlin und E. Giraud, J. **1877**. 278; C. r. **85**. 288).

Titanchloridphosphortrichlorid $TiCl_4 . PCl_3$ bildet sich aus den Komponenten durch direktes Vermischen derselben. Kleine, gelbe Kryst., S. 85,5°, flüchtig; zersetzen sich durch wässerige NH_3 in Titansäure und phosphorigsaures Ammoniak (A. Bertrand, J. **1880**. 232; Bl. [2] **33**. 565).

Titanchloridphosphoroxychlorid $TiCl_4 . POCl_3$ bildet sich aus den Komponenten durch Eintropfen von $POCl_3$ in überschüssiges $TiCl_4$. Man erw. die erstarrende Masse bis zum Schmelzen und lässt erkalten. Bildet sich ferner beim Erhitzen von PCl_5 mit Titansäure im zugeschmolzenen Rohr. Farblose Kryst., S. 110°, Sied. 140°. Zersetzt sich mit H_2O, Alk., Ae., verhält sich gegen Alk. wie Titanchloridphosphorpentachlorid (R. Weber, J. **1867**. 206; P. A. **132**. 452; E. Wehrlin und E. Giraud, J. **1877**. 278; C. r. **85**. 288).

Titanchloridphosphoniumchlorid bildet sich beim Erhitzen von Titanchloridphosphorwasserstoff. Citronengelber Körper (H. Rose, P. A. 24. 141).

Titanchloridphosphorwasserstoff bildet sich beim Einleiten von PH_3 in $TiCl_4$ bis zur Sättigung. Brauner Körper, zerfällt bei der trockenen Dest. in HCl, PH_3 und Titanchloridchlorphosphonium, zersetzt sich mit Phosphorwasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet in Phosphortitan (H. Rose, P. A. 24. 141).

Titanchloridcyanwasserstoff $TiCl_4 . 2CNH$ entsteht beim Zusammenbringen von H_2O-freier HCN und $TiCl_4$ unter Erhitzung, oder beim Einleiten von gasförmigem HCN in auf 0° abgekühltes $TiCl_4$. Gelbes Pulver, sublimirt schon unter 100°, riecht an der Luft nach HCN, zersetzt sich mit H_2O unter Erhitzung. Unveränderlich in Cl, bildet beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Stickstofftitan und Kohle (Wöhler, J. **1850**. 356; A. **73**. 226).

Titanchloridchlorcyan $TiCl_4 . CNCl$ bildet sich aus den Komponenten unter Wärmeentwickelung, beim Einleiten von gasförmigem Cyanchlorid in $TiCl_4$. Citronengelbe, voluminöse, krystallin. Masse, sublimirt schon unter 100°, lösl. in $TiCl_4$ und kryst. daraus; zersetzt sich mit H_2O und an feuchter Luft unter Entwickelung von CNCl, absorbirt NH_3 zu einer tief orangerothen Verbindung (Wöhler, J. **1850**. 355; A. **73**. 219).

Ueber fernere Verbindungen des Titanchlorides mit Alkohol vergl. Demoly (J. **1849**. 271; Compt. chim. **1849**. 325), Bertrand (J. **1880**. 332, 765, 940); mit Aether Kuhlmann (Bl. [2] **33**. 565), v. d. Pfordten (A. **237**. 206), Demoly (l. c.), Cahours; mit Essigäther, Benzoësäureäther, Oxalsäureäther etc. vergl. Demarçay (J. **1873**. 515; Bl. [2] **20**. 127); mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid vergl. Bertrand (l. c.).

Titantrichlorid.

Titansesquichlorid.

Ti_2Cl_6; MG. 308,22; 100 Thle. enthalten 31,14 Ti, 68,86 Cl.

Wurde von Ebelmen 1846 entdeckt. Bildet sich bei der Reduktion von $TiCl_4$ durch H bei Rothglut (Ebelmen, J. **1847/48**. 402; A. ch. [3] **20**. 385; A. **114**. 269; J. pr. **92**. 70); durch Reduktion desselben mit molekularem Ag beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200° (C. Friedel und Guérin, J. **1875**. 217; C. r. **81**. 889); durch Reduktion mit Natriumamalgam, wobei sich zuerst das Dichlorid bildet, welches, nachdem es in grösserer Menge entstanden ist, auf das Tetrachlorid reduzirend wirkt (O. v. d. Pfordten, J. **1886**. 449; A. **237**. 217). Eine violette Lsg. von Ti_2Cl_6 erhält man durch Auflösen von metallischem Ti in HCl (Weber, A. B. **1863**. 358; P. A. **120**. 290; Glatzel, B. **9**. 1829; Rammelsberg, J. **1874**. 280; A. B. **1874**. 490), ferner durch Reduktion der Titansäure auf nassem Wege (Fuchs, A. **46**. 319; Pisani, C. r. **59**. 301; Rammelsberg l. c.; O. v. d. Pfordten l. c.). Zur Darstellung dieser

Verbindung lässt sich nur Ebelmen's Methode benutzen, da nach Friedel und Guérin Trichlorid von Chlorsilber nicht zu trennen ist. Auf nassem Wege stellt man es dar durch Reduktion einer Titansäurelsg. in HCl mit Cu, Ag oder Zn (Fuchs, Pisani), am besten jedoch, indem man Titanchlorid in konz. HCl giesst und hierauf aus einem Ventilkölbchen Natriumamalgam hinzufügt. Die sehr heftige Reaktion mässigt sich bald und es scheidet sich dann ein in HCl schwerlösl. violettes Pulver von Ti_2Cl_6 aus (O. v. d. Pfordten l. c.). Glänzende, dunkelviolette Schuppen, leicht veränderlich, aber nicht an der Luft rauchend; nicht flüchtig; zersetzt sich bei der trockenen Dest. in Tetrachlorid und Dichlorid, zerfliesst an der Luft, löst sich in H_2O unter Erwärmen zu einer violetten Lsg., die sich an der Luft unter Titansäureabscheidung oxydirt. Diese Lsg. reduzirt HNO_3, $KMnO_4$, scheidet S aus SO_2 ab, reduzirt Au-, Ag- und Hg-Salze zu Metall, Cuprisalze zu Cuprosalzen, Ferrisalze zu Ferrosalzen etc. (Ebelmen l. c.); setzt sich mit Fluoralkalien zu Titantrifluoriddoppelsalzen um (A. Piccini, s. d.). Ueber die Reaktionen und das Verhalten der wässerigen Lsg. siehe unter den Titanoxyden.

Titandichlorid.

Titanchlorür.

Ti_2Cl_4.

Wurde von Friedel und Guérin 1875 entdeckt. Entsteht bei der trockenen Dest. von Titantrichlorid, das sich bei der T. des siedenden S oder bei dunkler Rothglut in Tetrachlorid und Dichlorid umsetzt. Das Produkt ist schwer frei von Trichlorid oder Oxychlorid zu erhalten (C. Friedel und Guérin, J. **1875**. 217; C. r. **81**. 889). Bildet sich ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Na in Stückchen auf $TiCl_4$ schon bei gewöhnlicher T. (O. v. d. Pfordten, A. **237**. 217). Man stellt es dar, indem man zunächst $TiCl_4$ mit H durch ein glühendes Rohr leitet und so Trichlorid erhält. Nach Beendigung dieser Reaktion verdrängt man H durch CO_2, bringt das Trichlorid in eine trockene, vorher mit CO_2 gefüllte tubulirte Retorte und verdrängt die CO_2 wieder durch H. Die Retorte wird nun im Sandbade bis zur dunklen Rothglut erh., während das bei der erfolgenden Zersetzung des Trichlorids auftretende Tetrachlorid im H-Strome abdest. Nach Beendigung der Reaktion verdrängt man den H abermals durch CO_2 und bewahrt das Dichlorid in zugeschmolzenen, mit CO_2 gefüllten Röhren auf (Friedel und Guérin l. c.). Schwarzer, im H-Strome bei Rothglut flüchtiger Körper, sehr hygroskopisch, zischt, auf H_2O geworfen, und entzündet sich, mit einem Tropfen H_2O befeuchtet. Unlösl. in Ae., CS_2 und Chloroform, zersetzt H_2O und Alk. unter Entwickelung von H (Friedel und Guérin), löst sich in H_2O ohne Entwickelung von H, ebenso in Alk. zur braunen bis rothbraunen Flüss., die sich ganz langsam an der Luft oxydirt. In starker Verdünnung erscheinen diese Lsgn. gelblich (ihre näheren Eigenschaften siehe unter den Titanoxyden) (O. v. d. Pfordten l. c.).

Titanoxychloride, Titansäurechloride. I. $TiCl_4$ verwandelt sich über H_2O zuerst in ein gelbliches, dann in ein weissliches Pulver und endlich in eine durchscheinende, zerfliessliche Substanz, die aus Titansäure, $TiCl_4$ und H_2O von wechselnder Zusammensetzung besteht (Merz, J. **1866**; J. pr. **99**. 162; Weber, P. A. **120**. 290). Dieselben oder ähnliche Körper bilden sich auch bei der Einwirkung von konz. HCl auf H_2O-freies $TiCl_4$. Die Anwesenheit des HCl verhindert hier die allzu heftige Einwirkung des H_2O (O. v. d. Pfordten, B. **21**. 1708a; **22**. 1485; vergl. auch R. Wagner, B. **21**. 960). Es lassen sich anscheinend folgende Verbindungen isoliren:

Titansäuretrichlorid $TiCl_3.OH$ bildet sich beim Eintragen der berechneten Menge H_2O-freien $TiCl_4$ in konz. HCl, wobei die Masse sofort unter starkem Aufblähen erstarrt. Sie wird im Vakuum von anhaftender HCl befreit. Gelbe, lockere Masse, in H_2O und Alk. unter Zischen llösl. Mit absolutem Ae. tritt unter heftiger Reaktion Lsg. ein, bei weiterem Zusatz scheidet sich ein weisser Körper von unbekannter Zusammensetzung ab.

Titansäuredichlorid $TiCl_2(OH)_2$ bildet sich wie die vorige Verbindung unter ähnlichen Erscheinungen, ferner auch durch Eintragen von $TiCl_4$ in auf 0^0 abgekühltes H_2O. Sehr voluminöse oder glasartige, gelbe Masse, welche in Folge grosser Hygroskopicität schwer rein darzustellen ist, lösl. in Alk. und Ae. Aus letzterer Lsg. wird bei Ueberschuss von Ae. wieder der weisse Körper (wie bei der vorigen Verbindung) gefällt.

Titansäuremonochlorid $TiCl(OH)_3$ entsteht aus den beiden vorigen Verbindungen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, wobei die Verbindungen zuerst zerfliessen, dann aber (nach etwa 1 Monat) wieder erstarren. Im Exsiccator über H_2SO_4 bleibt noch hygroskopisch anhaftendes H_2O zurück, das über P_2O_5 nach sehr langer Zeit entweicht. Weisser, vollkommen luftbeständiger Körper, zuweilen krystallin. oder (anscheinend hexagonal) kryst., schwerlösl. in H_2O, unlösl. in Alk. und Ae. Dieser Körper scheint der von Merz (siehe oben) erhaltene zu sein (O. v. d. Pfordten l. c.).

II. Auf trockenem Wege erhält man ebenfalls Titanoxychloride.

$\mathbf{Ti_2O_3Cl_2}$ bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von $TiCl_4$ und O durch ein glühendes Rohr. Weisser, fester Körper (Troost und Hautefeuille, J. **1871**. 293; C. r. **73**. 563; J. pr. [2] **4**. 298). Derselbe ist möglicherweise das Anhydrid von $TiCl(OH)_3$ (O. v. d. Pfordten, B. **21**. 1710a).

$\mathbf{Ti_2O_2Cl_2}$ entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ti_2Cl_6 beim Hindurchleiten von $TiCl_4$ mit H durch ein glühendes Rohr (Ebelmen, J. **1847/48**. 402; A. ch. [3] **20**. 385; A. **114**. 269; J. pr. **92**. 70); von diesem aber für Ti_2Cl_4 gehalten und nicht näher untersucht. Entsteht ferner beim Ueberleiten eines Gemisches von $TiCl_4$ und H über in einem Porzellanschiffchen befindliches weissglühendes TiO_2. Braune oder goldgelbe, reguläre Blättchen, unlösl. in H_2O, lösl. in NH_3 unter Entwickelung von H (Friedel und Guérin, B. **7**. 1645; Bl. [2] **22**. 481).

Titan und Brom.

Titantetrabromid $TiBr_4$; MG. 367,04; 100 Thle. enthalten 13,08 Ti, 86,92 Br; wurde von Duppa 1856 entdeckt. Es bildet sich analog $TiCl_4$ beim Ueberleiten von Br-Dampf über ein inniges Gemenge von TiO_2 und Kohle bei Rothglühhitze und Rektifiziren des so erhaltenen braunen Produktes über Hg. Bernsteingelber, gut krystallisirender Körper. S. 39°, Sied. 230°, SG. 2,6. Stark hygroskopisch, zersetzt H_2O (Duppa, J. **1856**. 365; C. r. **42**. 352; A. ch. [3] **47**. 164; P. A. **97**. 510; J. pr. **68**. 253).

Titanchlorobromide. $TiBr_2Cl_2$. Ti_2Cl_4 verbindet sich unter Erglühen mit Br, indem eine bei 176° siedende Flüss. entsteht, der wahrscheinlich obige Zusammensetzung zukommt (C. Friedel und Guérin, J. **1875**. 217; C. r. **81**. 889).

$TiBrCl_3$. Ti_2Cl_6 addirt Br unter Bildung einer bei 154° siedenden, an der Luft rauchenden Flüss. obiger Zusammensetzung (C. Friedel und Guérin l. c.; A. ch. [5] **8**. 24).

Titan und Jod.

Titantetrajodid TiJ_4; MG. 554,16; 100 Thle. enthalten 8,69 Ti, 91,32 J; wurde von R. Weber 1863 entdeckt. Es bildet sich aus den Elementen beim Ueberleiten von J-Dampf über metallisches, glühendes Ti, während aus einem Gemenge von metallischem Ti und J beim Erhitzen, ohne dass eine Reaktion eintritt, fast alles J absublimirt (R. Weber, J. **1863**. 211; P. A. **120**. 287), ferner beim Einleiten von HJ in $TiCl_4$ unter allmählichem Erwärmen bis zum Sied. des letzteren und wiederholte fraktionirte Dest. des hierbei erhaltenen braunen Produktes im H-Strome; bildet sich auch beim wiederholten Durchleiten eines Gemenges von $TiCl_4$ mit J und H durch ein langes, dunkelrothglühendes Rohr (P. Hautefeuille, J. **1867**. 207; Bl. [2] **7**. 201). Braunrothe, in Octaëdern oder prismatischen Nadeln krystallisirende Substanz von Metallglanz, S. 150°, Sied. über 360°. Schmilzt zu einer braunrothen Flüss., dest. ohne Zersetzung, erstarrt erst unter 100° wieder in Octaedern, die sich alsbald in seidenglänzende, prismatische Kryst. verwandeln. D. berechnet 19,334, gefunden bei 440° 18,054. Der Dampf verbrennt an der Luft mit glänzender Flamme. Raucht an der Luft, lösl. in H_2O. Die Lsg. zersetzt sich bald unter Abscheidung von Titansäure.

Titan und Fluor.

Es sind bekannt $TiFl_4$ Titantetrafluorid, ferner das Trifluorid, sowie verschiedene Oxyfluoride. Bei den Oxyfluoriden sind besonders die Verbindungen bemerkenswerth, in welchen Titanhyperoxyd (Titan-

hyperoxyfluoride) enthalten ist. $TiFl_4$ bildet mit HFl eine der Kieselfluorwasserstoffsäure analoge Verbindung H_2Fl_6Ti, deren Salze sehr gut charakterisirt sind und isomorph mit den entsprechenden Si- und Sn-Verbindungen auftreten. Auch das Titantrifluorid bildet mit HFl eine Titantrifluoridfluorwasserstoffsäure, von der einige Salze bekannt sind. Ferner bilden die Titanhyperoxyfluoride mit andern Fluoriden Doppelsalze, welche man als Salze einer Titanhyperoxyfluoridfluorwasserstoffsäure betrachten kann.

Titantetrafluorid. $TiFl_4$ bildet sich bei der Dest. von TiO_2, Flussspath und H_2SO_4 in sehr geringer Menge als gelbliches Oel (Unverdorben, N. Tr. 9. [1] 32; vergl. auch Marignac, A. Min. [5] **15.** 258). Beim Abdampfen einer Lsg. von Titansäure in HFl scheiden sich aus der entstehenden syrupdicken Flüss. Kryst. von H_2O-haltigem $TiFl_4$ aus (Berzelius, P. A. 4. 1). Sie zerfallen mit H_2O in sich lösende Titanfluorwasserstoffsäure und in niederfallendes Titanoxyfluorid (Berzelius).

Titanfluorwasserstoffsäure (Titantetrafluoridfluorwasserstoffsäure). Die Lsg. von Titansäure in HFl, also von $TiFl_4$ in HFl ist als Titanfluorwasserstoffsäure zu betrachten (Berzelius, P. A. 4. 1).

Salze der Titanfluorwasserstoffsäure entstehen durch Auflösen der Oxyde oder Karbonate der betreffenden Metalle in Titanfluorwasserstoffsäure oder durch Versetzen der letzteren mit Metallfluoriden. Dieselben sind isomorph mit den entsprechenden kieselfluorwasserstoffsauren und zinnfluorwasserstoffsauren Salzen.

Natriumtitanfluorid Na_2TiFl_6, kleine, hexagonale, in H_2O llösl. Prismen (Berzelius l. c.; Marignac, J. **1859.** 108; A. Min. [5] **15.** 238). Aus der sauren Flusssäurelsg. dieses Salzes kryst.

Wasserstoffnatriumtitanfluorid Na_3HTiFl_8, kleine, rhombische, scharfe Kryst., welche beim Glühen auf dem Pt-Blech zerspringen (Marignac l. c.).

Kaliumtitanfluorid $K_2TiFl_6 . H_2O$ wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Rutil mit der dreifachen Menge K_2CO_3, Auflösen der Schmelze in verd. HFl und Reinigen des Salzes durch Umkrystallisiren. Breite, blätterige, monokline Schuppen, die bei 100° alles H_2O verlieren, wlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O (Berzelius l. c.; Marignac l. c.). 1 Thl. K_2TiFl_6 erfordert zur Lsg.

bei	0	3	6	10	14	20°
	177	150	129	110	96	78 Thle. H_2O

(Marignac, J. **1865.** 197; N. A. ph. nat. **25.** 22).

Ammoniumtitanfluorid $(NH_4)_2TiFl_6$ bildet sich durch Versetzen der freien Säure mit NH_3. Undeutliche, rhomboëdrische Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Sn-Salz (Berzelius l. c.; Marignac l. c.). Aus der mit NH_4Fl versetzten Lsg. dieses Salzes kryst.

$(NH_4)_3TiFl_7$, tetragonal, isomorph mit dem entsprechenden Si-Salz.

Calciumtitanfluorid $CaTiFl_6 . 3H_2O$, warzenförmige, undeutlich kryst. Massen (Berzelius l. c.; Marignac l. c.).

Strontiumtitanfluorid $SrTiFl_6 . 2H_2O$, kleine, sehr glänzende, monokline Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Si-Salz (Marignac l. c.).

Magnesiumtitanfluorid $MgTiFl_6 . 6H_2O$, hexagonale, auch in kaltem H_2O llösl. Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Sn-Salz; verliert bei 100° 3 Mol. H_2O (Berzelius l. c.; Marignac l. c.).

Zinktitanfluorid $ZnTiFl_6 . 6H_2O$, hexagonal, isomorph mit den entsprechenden Si- und Sn-Salzen (Marignac, J. **1860**. 98; A. ch. [3] **60**. 304).

Silbertitanfluorid, sehr zerfliesslich (Marignac l. c.).

Kupfertitanfluorid $CuTiFl_6 . 4H_2O$, monokline, lange, sehr glänzende Nadeln, isomorph mit den entsprechenden Si- und Sn-Salzen (Berzelius l. c.; Marignac l. c.). Aus einer mit Fluorammonium oder mit Fluorkalium versetzten Lsg. kryst.:

$CuNH_4TiFl_7 . 4H_2O$, regulär, und

$CuKTiFl_7 . 4H_2O$, regulär (Marignac l. c.).

Bleititanfluorid, kleine, farblose Kryst. (Berzelius l. c.).

Manganotitanfluorid $MnTiFl_6 . 6H_2O$, hexagonal, isomorph mit dem entsprechenden Si-Salz (Berzelius l. c.; Marignac l. c.).

Ferrotitanfluorid $FeTiFl_6 . 6H_2O$, hexagonal, gelbgrün, luftbeständig (R. Weber; J. **1863**. 211; P. A. **120**. 287).

Ferrititanfluorid, krystallin. Masse (Berzelius l. c.).

Nickeltitanfluorid $NiTiFl_6 . 6H_2O$, grüne Kryst., llösl. in H_2O (Weber l. c.).

Titantrifluorid.

Entsteht beim Glühen von Kaliumtitanfluorid im H-Strome und Behandeln der Masse mit heissem H_2O; violettes Pulver (Hautefeuille, C. r. **59**. 189; R. Weber, J. **1863**. 211; P. A. **120**. 287; vergl. auch Hautefeuille, J. **1863**. 213; C. r. **57**. 148; A. **129**. 215). In wässeriger Lsg. entsteht es bei der Reduktion von Kaliumtitanfluorid mit Zn und HCl oder mit Natriumamalgam (Rammelsberg, J. **1874**. 280; O. v. d. Pfordten, A. **237**. 225; A. B. **1874**. 490).

Titantrifluoridfluorwasserstoffsäure ist nicht bekannt, ihre Salze entstehen jedoch durch Umsetzung von Titantrichlorid mit Fl-Metallen (beide gelöst) oder durch Reduktion der Tetrafluortitanmetalle.

Titantrifluoridfluorammonium $TiFl_3 . 3NH_4Fl$ (oder $Ti_2Fl_6 . 6NH_4Fl$) bildet sich bei der Reduktion einer Lsg. von Titantetrafluoridfluorammonium durch den negativen Pol eines galvanischen Elementes oder beim Eingiessen einer Lsg. von $TiCl_4$ in eine Lsg. von NH_4Fl; violetter, krystallin. Niederschlag, wlösl. in H_2O, unlösl. in NH_4Fl; zersetzt sich leicht an der Luft unter Aufnahme von O und Bildung von Titanhyperoxyfluoridfluorammoniumdoppelsalzen (s. d.) (A. Piccini, J. **1883**. 407; G. **14**. 38; C. r. **97**. 1064; J. **1885**. 549; G. **16**. 104; B. **18**. 257c).

$TiFl_3 . 2NH_4Fl$ oder $Ti_2Fl_6 . 4NH_4Fl$ bildet sich beim Eingiessen einer Lsg. von Fluorammonium in eine Lsg. von Titantrichlorid (nicht umgekehrt!) (A. Piccini l. c.).

Titantrifluoridfluorkalium bildet sich beim Eingiessen einer Lsg. von KFl in eine Lsg. von Titantrichlorid. Dunkelvioletter Nieder-

schlag, unlösl. in H_2O, lösl. in verd. Säuren mit grüner Farbe. Aus sauren Lsgn. fällt NH_3 blaues niederes Titanoxyd, das alsbald unter Aufnahme von O in Titansäure übergeht (A. Piccini l. c.; vergl. übrigens Rammelsberg l. c. und O. v. d. Pfordten l. c. unter Titantrifluorid, welche offenbar diese Verbindung in Händen hatten).

Titanoxyfluoride.

Titanoxyfluorid bildet sich bei der Zersetzung von wässerigem kryst. Titantetrafluorid (s. d.) durch H_2O. Weisses Pulver (Berzelius, P. A. 4. 1).

Titanhyperoxyfluorid, für sich allein nicht bekannt. Doppelsalze dieser Verbindung mit NH_4Fl bilden sich jedoch aus Titantetrafluorid(tri)fluorammonium (s. d.) beim Stehenlassen des trockenen Körpers an der Luft.

Titanhyperoxyfluoridfluorammonium $TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$. Wäscht man festes, aus Titantrichlorid und Fluorammonium niedergeschlagenes Titantetrafluorid(tri)fluorammonium mit Alk. und setzt es sodann der Luft aus, so verwandelt sich die violette Farbe dieses Körpers allmählich in eine gelbe, unter gleichzeitiger Aufnahme von O aus der Luft. Löst man den nun gebildeten Körper in H_2O, so kryst. diese Verbindung nach dem Eindampfen neben feinen Nadeln aus. Bildet sich ferner, indem man eine Lsg. von TiO_2 in H_2SO_4, die mit H_2O_2 versetzt ist, mit NH_4Fl fällt. Gelbe Octaëder, lösl. in H_2O. Die Lsg. entfärbt unter eigener Entfärbung Chamäleonlsg. NH_3 fällt in derselben einen in verd. H_2SO_4 orangeroth lösl., hellgelben, flockigen Niederschlag. Bildet mit HFl Titanfluorid und H_2O_2 (A. Piccini, J. **1883.** 407; G. **14.** 38; C. r. **97.** 1064; J. **1885.** 548; Atti. del. A. Linc. **1885.** 682; Ch. C. 1888. **1.** 828; B. **21.** 1391).

$2TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$ entsteht stets neben der vorigen Verbindung bei Mangel an überschüssigem NH_4Fl und kann für sich in grösserer Menge dargestellt werden. Man lässt überschüssiges Baryumhyperoxydhydrat auf eine 5%ige Titansäurelsg. einwirken, filtr. und fügt verd. NH_3 hinzu, bis der sich bildende Niederschlag sich nicht mehr auflöst; nun giesst man die Flüss. in eine konz. Lsg. von NH_4Fl, übersättigt mit NH_3, filtr. und lässt das Filtr. im Vakuum kryst. Feine, gelbe, prismatische Nadeln (A. Piccini l. c.; J. **1885.** 548; B. 1885. **18.** 697).

Titanhyperoxyfluoridfluorbaryum $TiO_2Fl_2 . BaFl_2$ bildet sich bei der Behandlung einer Lsg. von Titanhyperoxyfluoridtrifluorammonium ($TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$) mit einem lösl. Baryumsalz als Niederschlag (A. Piccini l. c.).

Titan und Schwefel.

Es sind die den drei Oxydationsstufen des Ti entsprechenden Verbindungen bekannt: Titandisulfid TiS_2, Titansesquisulfid Ti_2S_3, Titanmonosulfid Ti_2S_2.

Titandisulfid.

TiS_2; MG. 111,96; 100 Thle. enthalten 42,87 Ti, 57,13 S.

Bildet sich nach Berthier's Angabe neben andern Körpern in sehr unreinem Zustande beim Zusammenschmelzen von Rutil, Na_2CO_3 und S (Berthier, A. ch. **50.** 362; A. **5.** 246). Man sättigt trockenen H_2S wenig unter dem Sied. von $TiCl_4$ in einer Retorte mit $TiCl_4$-Dampf und leitet das Gemenge durch ein Porzellanrohr, wo sich bei anfangender Glühhitze die Wände des Rohres mit einer dicken Schicht TiS_2 bedecken, während HCl entweicht. Auf dem Boden der Retorte findet sich weniger schönes, olivengrünes Titansulfid (Ebelmen, J. **1847/48.** 403; A. ch. [3] **20.** 394). H_2S reduzirt bei niedrigerer T. $TiCl_4$ nur zu Ti_2Cl_2 und bildet bei höherer T. eine Verbindung, die wahrscheinlich ein Sulfochlorid ist (s. d.), bei Rothglühhitze entsteht dagegen reines kryst. TiS_2, da sich die zuerst gebildeten Produkte weiter in dieses umwandeln (O. v. d. Pfordten, J. 1886. **1.** 447; A. **237.** 257). Wird dargestellt, indem man $TiCl_4$-Dämpfe mit H_2S durch ein glühendes Rohr leitet. Man beladet H_2S, indem man ihn durch $TiCl_4$ leitet, welches bis nahe zu seinem Sied. erw. ist, mit den Dämpfen des letzteren und leitet dieses Gasgemisch in ein vorher durch CO_2 sorgfältig von Luft befreites und zum hellen Glühen erh. Rohr. Letzteres überzieht sich in seinem Innern mit kompakten kryst. Massen von TiS_2, das man nach dem Erkalten im Schwefelwasserstoffstrome (nicht CO_2-Strome!) durch Absetzen gewinnen kann. Metallglänzende, pyritähnlich kryst. Substanz, die in amorphem Zustande schwarz ist, aber einen gelben Strich besitzt und auch durch Reiben sofort gelb wird. Luftbeständig bei gewöhnlicher T., verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung, ebenso mit Na_2CO_3 und KNO_3 gemischt. Unlösl. in H_2O, zersetzt dasselbe auch beim Kochen nicht, unlösl. in konz. HCl, verd. H_2SO_4, verd. NH_3, auch in der Wärme, lösl. in siedenden alkalischen Laugen unter Titansäurebildung, in konz. H_2SO_4, in HFl (O. v. d. Pfordten l. c.).

Titansesquisulfid.

Ti_2S_3; MG. 191,94; 100 Thle. enthalten 50,02 Ti, 49,98 S.

Entsteht beim Ueberleiten eines Gemenges von nicht trockenem H_2S mit CS_2-Dampf über in einem Porzellanrohr zur Weissglut erh. TiO_2 (?) (T. E. Thorpe, J. **1885.** 549; Soc. **47.** 491). Hiernach ist das von Rose (Gilb. **73.** 129; P. A. **15.** 145; **42.** 527; **99.** 575) durch Ueberleiten von CS_2 über durch Anfeuchten und Pressen zu Stücken geformtes und nachher getrocknetes TiO_2 erhaltene Schwefeltitan wohl Ti_2S_3. Bildet sich ferner beim Zerfall des Disulfides in der Hitze in einem indifferenten Gasstrome nach: $2TiS_2 = Ti_2S_3 + S$ oder durch Reduktion desselben im H-Strome (O. v. d. Pfordten, A. **234.** 290). Metallische, grauschwarze Substanz, in den Formen des angewandten Sulfides kryst., Strich schwarz, verglimmt beim Erhitzen

an der Luft, riecht nicht nach H_2S, unlösl. in NaOH, wird von kalter konz. HNO_3 oxydirt, ebenso von heisser und von Königswasser, unlösl. in HFl.

Titanmonosulfid TiS oder Ti_2S_2; MG. 79,98; 100 Thle. enthalten 60,01 Ti, 39,99 S; bildet sich beim Erhitzen von Titandisulfid oder Titansesquisulfid im H-Strome zur hellen Rothglut. Metallische, dunkelbraunrothe, wismuthähnliche, glänzende Substanz, in Pseudomorphosen nach den Formen des angewandten Sulfids, Strich schwarz. Beständig gegen Luft, H_2O, HCl, verd. H_2SO_4, riecht nicht nach H_2S, verglimmt beim Glühen an der Luft. Unlösl. in NaOH, oxydirbar von kalter konz. HNO_3, unlösl. in HFl (O. v. d. Pfordten, A. **234**. 294).

Titansulfochlorid entsteht möglicherweise bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf H_2S bei niedriger T. (350°) (O. v. d. Pfordten, A. **234**. 286).

Titan und Stickstoff.

Ti zeigt eine ungewöhnlich grosse Verwandtschaft zu N, so dass sich bei allen Reaktionen, bei welchen Ti in Freiheit gesetzt wird, wenn Luft anwesend ist, Stickstofftitan bildet.

Titanstickstoff, normaler Titanstickstoff Ti_3N_4 entsteht beim Erhitzen von Titantetrachloridammoniak (s. d.) für sich oder beim Durchleiten der Dämpfe von $TiCl_4$ und NH_4Cl durch ein glühendes Rohr. Kupferfarbene, metallglänzende Substanz; läuft beim Glühen an der Luft stahlfarben an und verglimmt dann zu TiO_2, bildet mit Cl $TiCl_4$, wird von H in der Glühhitze leicht zu TiN_2 reduzirt (Wöhler, J. **1849**. 267; A. **73**. 34; Wöhler und Deville, J. **1857**. 174; A. **105**. 108; Friedel und Guérin, A. ch. [5] 8. 24). Dieser Titanstickstoff wurde früher für metallisches Ti gehalten (H. Rose, Liebig, P. A. **21**. 259). Wöhler erkannte seine Zusammensetzung.

TiN_2 bildet sich beim Glühen von TiO_2 in einem Strome von trockenem NH_3-Gase oder beim Ueberleiten von NH_3 über glühendes Titansesquioxyd, entsteht auch beim Ueberleiten von CN-Gas über glühendes TiO_2, in diesem Falle gemengt mit Kohle, und endlich beim Glühen von Ti_3N_4 im H-Strome. Messinggelbe, metallglänzende Blättchen, als Pulver dunkelviolett, wie sublimirter Indigo (Wöhler, J. **1849**. 267; A. **73**. 34; Wöhler und Deville, J. **1857**. 174; A. **105**. 108; Friedel und Guérin, A. ch. [5] 8. 24). Wöhler und Deville unterschieden $Ti_5N_3 = Ti_5N_6$ (N = 14) und $TiN = TiN_2$ (N = 14), Friedel und Guérin wiesen die Identität dieser beiden Substanzen nach und klärten ihre Zusammensetzung auf.

Titanstickstoff entsteht ferner beim Ueberleiten von Na-Dampf im N-Strome über erh. Fluortitankalium und Auswaschen der Masse mit HCl, beim Ueberleiten von N über metallisches Ti, desgleichen beim Ueberleiten von $TiCl_4$ über Al bei Anwesenheit von N, nicht aber beim Ueberleiten eines Gemenges von H und N über glühendes TiO_2 (Wöhler und Deville l. c.). Alles Stickstofftitan entwickelt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd NH_3 unter Bildung von Kaliumtitanat und reduzirt in der Glühhitze CuO, PbO und HgO (Wöhler l. c.).

Titan und Phosphor.

Titanphosphid entsteht bei der trockenen Dest. von Titanchloridphosphorwasserstoff (s. d.) als kupferfarbener Ueberzug auf dem Rohre (H. Rose, P. A. **24**. 141; Wöhler, J. **1853**. 352; A. **87**. 375). Denselben Körper erhielt Chenevix (Gmelin **2**. [2] 15) beim Glühen von Kohle mit Titanphosphorsäure, während Wöhler (l. c.) ihn durch Glühen eines Gemenges von TiO_2 und P_2O_5 mit Kohle bei Nickelschmelzhitze nicht erhalten konnte.

Titan und Kohlenstoff.

Titankohlenstoff, Titancarbid. In dem Rückstande, welcher beim Auflösen von Gusseisen in HCl hinterbleibt, finden sich neben Graphit mikroskopisch kleine, opake, würfelförmige, stahlgraue Kryst. Dieselben lassen sich durch Schlämmen vom Graphit befreien und zeigen bei der Analyse neben geringen Mengen anderer Elemente einen Gehalt von 71,6 Ti und 16,94 C (P. W. Shimer, J. **1887**. 2522; B. **20**. 361; Ch. N. **1887**. 55, 156). Das Verhältniss zwischen Ti und C entspricht der Formel TiC.

Titankohlenstoffstickstoff, Cyanstickstofftitan $Ti_{10}C_2N_8$. Wollaston fand 1822 diese Kryst. in den Schlacken des Hohofens von Merthyr Tydvil in Wales, untersuchte dieselben und hielt sie für metallisches Ti. Wöhler erkannte 1849 ihre Natur (siehe Ti, Geschichtliches). Titankohlenstoffstickstoff findet sich überall als Hohofenprodukt, wenn Ti-haltige Eisenerze verschmolzen werden. Derartige Vorkommnisse sind erwähnt Wollaston (Phil. Trans. **1823**. 17, 400; Schw. **41**. 83; **42**. 236; Gilb. **75**. 345), Nöggerath (Kastn. Arch. **4**. 351), Meyer (Kastn. Arch. **13**. 272), Hünefeld (Schw. **50**. 332), Karsten (P. A. **3**. 175), Walcher (Schw. **41**. 80; **44**. 47), Zinken (P. A. **3**. 175), Laugier (Bull. phil. **1825**. 102), Blumenau (J. **1847/48**. 401; A. **67**. 122), Sandberger (J. **1851**. 343; P. A. **83**. 596); ferner J. **1858**. 149; Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **1858** Nr. 46. Bildet sich stets, wenn bei Anwesenheit von N Ti mittelst Kohle aus seinen Verbindungen reduzirt wird. So in den Hohöfen, ferner beim Glühen eines Gemenges von TiO_2 und Kohle in einem verschlossenen Kohlentiegel im Windofen bei Nickelschmelzhitze unter Mitwirkung der Ofenluft und beim Ueberleiten von N über ein Gemenge von TiO_2 und Kohle, das auf Platinschmelzhitze gebracht ist (Wöhler und Deville, J. **1857**. 173; A. **103**. 230), bildet sich auch durch Umsetzung beim Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium mit TiO_2 bei Nickelschmelzhitze (Wöhler, J. **1849**. 266; A. **73**. 34), endlich bildet es sich bei der Einwirkung von geschmolzenem KCN auf $TiCl_4$-Dampf (Wöhler und Deville l. c.). Stark glänzende, gelblichkupferrothe Kryst., unschmelzbar in sehr starker Hitze und unveränderlich, flüchtig, vom SG. 5,28, unlösl. in siedender HNO_3 und H_2SO_4, lösl. in einem Gemisch von HNO_3 und HFl, liefert beim Glühen mit Wasserdampf Blausäure,

NH_3 und H unter Hinterlassung von TiO_2, gibt im Cl-Strome erh. $TiCl_4$ und Titanchloridchlorcyan, verbrennt im O-Strome, oxydirt sich beim Schmelzen mit $KHSO_4$, ebenso beim Erhitzen mit CuO, PbO und HgO (Wöhler l. c.; vergl. auch Zinken, P. A. **28**. 160). A. Joly (J. **1876**. 280; C. r. **82**. 1195; Bl. [2] **25**. 506) hält diese Verbindung für ein Gemenge von Kohlenstofftitan und Stickstofftitan $Ti_{10}C_2N_8 = 4TiN_2 + 2TiC$.

Legirungen des Titans.

Man hat versucht, Ti in ähnlicher Weise wie Si, B etc. als Legirung mit andern Metallen (Al, Zn etc.) abzuscheiden, um es so kryst. zu erhalten.

Titanaluminium bildet sich durch Zusammenschmelzen von Titansäure, Kryolith, KCl, NaCl und Al bei Silberschmelzhitze. Man erhält (Si-haltige) metallglänzende Krystallblättchen von quadratischem Habitus, unschmelzbar vor dem Löthrohr; laufen beim Glühen an der Luft gelb, dann stahlblau an, ohne sich zu oxydiren. Verbrennen, in Cl geglüht, unter Bildung von Chloriden, sind langsam lösl. in HCl, llösl. in HNO_3. SG. 3,3 (Wöhler, A. **113**. 248; Michel und Wöhler, A. **115**. 105). Diese oder eine ähnliche Legirung bildet sich beim Zusammenschmelzen von metallischem Ti mit Al bei Anwesenheit von KCl, NaCl im Bisquittiegel, der mit einem Futter von Kohle und Rutil ausgekleidet ist, unter Hindurchleiten von H (L. Lévy, B. **21** c. 79; C. r. **106**. 66; Ch. C. 1892. **2**. 735; A. ch. [6] **25**. 433). Mit Zn und Mg konnten auf diese Weise keine Legirungen erhalten werden (L. Lévy l. c.).

Titanzink. Schmilzt man Zn mit „metallischem Ti" zusammen, so erhält man einen Regulus von zinnweissem Bruch und blätteriger Struktur. Prismatische und schuppige Kryst., die beim Auflösen in HCl Ti als schwarzes Pulver hinterlassen (V. Merz, J. **1866**. 195; J. pr. **99**. 157; Ueber das Titan, Silicium und Boron. Zürich 1864).

Eisentitan wird bei Verhüttung titanhaltiger Eisenerze im Hohofen gebildet. Derartige Roheisensorten enthalten 0,5 bis 1% Ti (Riley, J. **1863**. 732; Soc. [2] **1**. 387; ferner: Mushet, Ch. N. **1**. 231; D. **156**. 317). Bildet sich ferner durch direkte Reduktion von Titaneisen (Iserit oder Ilmenit) mit Kohle. Diese Legirungen lassen sich giessen, schweissen und walzen (Mushet, D. **164**. 75; Technologist Nov. **1861**. 66). Eisentitan bildet sich ferner bei der Reduktion von Kaliumtitanfluorid durch Eisenfeile (E. Wehrlin und E. Giraud, J. **1877**. 278; C. r. **85**. 288).

Richard Lorenz.

Germanium.

Ge; AG. 72,32; W. 4.

Geschichtliches. Anfangs September 1885 wurde auf „Himmelsfürst Fundgrube" bei Freiberg ein neues Silbererz aufgefunden, welches A. Weissbach als neue Mineralspezies erkannte und „Argyrodit" benannte. C. Winkler erhielt bei wiederholter Analyse desselben einen Fehlbetrag von 6 bis 7%, der auf die Entdeckung eines neuen Elementes, des Ge, führte (C. Winkler, B. **1886**. [1] 210). Der Entdecker hielt das Ge wegen gewisser Aehnlichkeiten mit Sb zwar anfangs für das von Mendelejeff 1872 (Spl. 8. 196) prognostizirte Ekaantimon, während die nähere Untersuchung bald V. von Richter's (C. Winkler, J. pr. **34**. 182) Meinung bestätigte, der das Element als Ekasilicium (Mendelejeff) ansprach. In ähnlichem Sinne äusserten sich Mendelejeff und L. Meyer. Die Entdeckung dieses Elementes ist eine glänzende Bestätigung der Lehre von der Periodicität der Elemente. Es verdient erwähnt zu werden, dass die physikalischen Eigenschaften des Elements mehr die Forderungen erfüllen, welche in der Atomvolumenkurve von L. Meyer enthalten sind, während das chemische Verhalten und die Eigenschaften der Verbindungen besser der Prognose von Mendelejeff entsprechen.

Vorkommen. Ge findet sich im Argyrodit (s. d.) (C. Winkler) und im Euxenit (G. Krüss, B. **21**. 131a; Ch. C. **1888**. 75).

Darstellung. Metallisches Ge wird erhalten beim Erhitzen von Kaliumgermaniumfluorid (s. d.) im H-Strome unter Entweichen von HFl oder bei der Reduktion dieses Salzes mittelst Na. Es bildet sich ferner durch Reduktion von GeO_2 mit H oder Kohle, ferner durch Reduktion von Germaniumsulfid im H-Strome, auch bei der Reduktion von GeO_2 mit Mg (Winkler, B. **24**. [1] 891). Zu seiner Darstellung mengt man reines Germaniumoxyd (s. d.) innig mit 15 bis 20% Stärkemehl, erh. das Gemenge in einer Porzellanreibschale auf dem Wasserbade und befeuchtet es unter Drücken und Kneten mit wenig siedendem H_2O, bis ein plastischer Teig entstanden ist, der sich zwischen den Fingern zu kleinen Kugeln formen lässt. Diese trocknet man in ganz gelinder Wärme, schichtet sie in einen Tiegel mit Holzkohlenpulver und setzt

sie etwa eine Stunde lang voller Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten findet man jede dieser Kugeln in einen mehr oder minder deutlich geflossenen Regulus von Ge umgewandelt. Man entfernt die anhaftende Kohle durch Abspülen mit H_2O, bringt das Ge in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit gepulvertem Boraxglas und erh. im Gasofen zum Schmelzen. Man erhält so einen einzigen, äusserst spröden Regulus, der auch bei sehr vorsichtigem Zerschlagen des Tiegels zu zerklüften pflegt (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Eigenschaften. Grauweisser, metallglänzender, krystallin. Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Kryst. regulär in Octaëdern. SG. 5,469 bei 20,4°. S. 900°, etwas oberhalb desselben merklich flüchtig (C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177), nach V. Meyer und J. Mensching jedoch bei 1350° noch nicht nennenswerth flüchtig (J. 1887. 378; B. 1887. 497).

	0 bis 100°	0 bis 211°	0 bis 301,5°	0 bis 440°
Spez. Wärme	0,0737	0,0773	0,0768	0,0757
Atomwärme	5,33	5,58	5,55	5,47

(Nilson und Pettersson bei C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177; ferner O. I. 27; J. 1887. 218).

Ge und seine Verbindungen färben die Flamme des Bunsenbrenners nicht (Winkler). Funkenspectrum. Die glänzendsten Linien liegen im Blau und Violett (das hieraus sich ergebende Atomgewicht vergl. unten) (Lecoq de Boisbaudran bei C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177; ferner J. 1886. 47; C. r. 102. 1292; 103. 452). Es sind folgende Linien gemessen:

λ		λ	
= 6336	—	= 5131	breit diffus
6020	sehr stark	4813	breit diffus
5832	sehr stark	4742	breit diffus
5255,5	—	4684,5	scharf, schwach
5228,5	—	4291	diffus schwach
5209	—	4260,5	diffus schwach
5177,5	breit diffus	4225,5	—
5134	—	4178	diffus schwach

(G. Kobb bei C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177; ferner J. 1886. 304; P. A. [2] 29. 670).

Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt Ge zur glänzenden Kugel, die unter Ausstossung eines weissen Rauches und Bildung eines weissen Beschlages in treibende Bewegung geräth. Lässt man die lebhaft glühende Kugel auf eine Papierunterlage fallen, so zerspringt sie gleich dem Antimon in viele kleine Kügelchen, welche auf dem Papiere Bahnen in Gestalt hellpunktirter Linien zurücklassen. Auf einer Unterlage von Pt-Blech erh., schmilzt es, breitet sich aus und legirt sich mit Pt. Ge ist unlösl. in HCl, lösl. in Königswasser und wird von HNO_3 zu GeO_2 oxydirt, H_2SO_4 bildet unter Entwickelung von SO_2 $Ge(SO_4)_2$; Ge ist unlösl. in konz. Kalilauge, lösl. in geschmolzenem KOH; verbindet sich mit Cl, Br, J, HCl etc. direkt (C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177).

Atomgewicht. Winkler bestimmte das AG. von Ge durch Analyse von $GeCl_4$, in welchem (nach Zerstörung durch eine verd. Lsg. von Na_2CO_3) das Cl durch Titration nach J. Volhard ermittelt wurde.

Angewendetes Chlorid	Gefundenes Chlorid		AG.
	g	%	
0,1067	0,076112	66,177	72,31
0,1258	0,083212	66,146	72,41
0,2223	0,147136	66,188	72,27
0,2904	0,192190	66,182	72,29

Mittel 72,32 (C. Winkler, J. pr. [2] **34.** 177).

Die gefundene D. von $GeCl_4$ stimmt mit der aus diesem AG. berechneten überein (Zahlen vergl. bei $GeCl_4$) (Nilson und Pettersson, O. **1.** 28). Lecoq de Boisbaudran bestimmte das AG. aus den Wellenlängen der beiden glänzendsten, im Blau und Violett des Funkenspectrums gelegenen Ge-Linien unter der Annahme, dass dem Wachsthum des AG. in der Reihe Si, Ge, Sn und der Reihe Al, Ga, Jn dasjenige der Wellenlängen proportional sei. Er erhielt Ge = 72,28, was in der That zu dem von Winkler gefundenen Werthe stimmt (Lecoq de Boisbaudran bei C. Winkler, J. pr. [2] **43.** 177; ferner J. **1886.** 47; C. r. **102.** 1291; **103.** 452).

Werthigkeit und Verbindungsformen. Ge ist wie Si, C, Sn und die anderen Elemente der C-Gruppe, in die es sowohl nach der Grösse seines AG., sowie nach seinem chemischen Verhalten ausgesprochenermassen gehört, vierwerthig und bildet die dem Aethantypus entsprechenden Verbindungen. Auch die dem Aethylentypus entsprechenden Verbindungen (Chlorür, Sulfür, Oxydul etc.) sind bekannt.

Stellung des Ge im periodischen System der Elemente und Mendelejeff's „Ekasilicium“. Ge erfüllt in überraschendem Masse die Erwartungen, welche Mendelejeff von den Eigenschaften und dem Verhalten des von ihm im Jahre 1872 (Spl. **8.** 200) zur Ergänzung der Lücke zwischen Si und Sn supponirten Elementes „Ekasilicium“ ausgesprochen hatte, und bildet daher eine glänzende Bestätigung der Theorie von der Periodicität der Elemente mit dem AG. Im Folgenden sind die Prognosen Mendelejeff's betreffs Ekasilicium mit den Beobachtungen Winkler's (u. A.) betreffs Ge zusammengestellt.

Zahlenprognosen.

Ekasilicium Es	Germanium Ge
Element:	
AG. 72, SG. 5,5	AG. 72,3, SG. 5,469 bei 20°
Oxyd:	
Formel EsO_2, SG. 4,7	Formel GeO_2, SG. 4,703 bei 18°
Chlorid:	
Formel $EsCl_4$	Formel $GeCl_4$
Flüss. Sied. wenig $<$100°	Flüss. Sied. 86°
SG. 1,9 bei 0°	SG. 1,887 bei 18°
Metallorganische Verbindungen:	
Formel $Es(C_2H_5)_4$	Formel $Ge(C_2H_5)_4$
Flüss. Sied. 160°	Flüss. Sied. 160°
SG. 0,96	SG. etwas kleiner als H_2O.

Sehr bemerkenswerth ist auch die Uebereinstimmung im chemischen Verhalten. Bezüglich des Metalles prognostizirte Mendelejeff, dass es durch Reduktion mit Kohle oder Na aus EsO_2 oder K_2EsFl_6 (mit Na) als ein dunkelgraues, schwer schmelzbares Metall zu erhalten sein werde, welches beim Glühen in schwer schmelzbares Oxyd EsO_2 übergehen werde. Es werde H_2O schwierig zersetzen, auf Säuren nur schwach einwirken, leichter auf Alkalien. Winkler reduzirte Ge aus GeO_2 durch C oder aus K_2GeFl_6 durch Na und fand vollkommenen Metallglanz. Farbe grauweiss, S. ca. 900°, oxydirt sich an der Luft nicht, geht aber beim Glühen in schwer schmelzbares GeO_2 über, nur pulverförmiges verbrennt leicht; zersetzt H_2O nicht. Von HCl wird es nicht, nur von Königswasser wird es leicht gelöst; konz. KOH-Lsg. ist ohne Wirkung. Geschmolzenes KOH oxydirt unter Feuererscheinung.

Bezüglich des Oxydes prognostizirte Mendelejeff: schwer schmelzbar, im äussern Aussehen, wahrscheinlich auch in Krystallform, Eigenschaften und Reaktionen dem TiO_2 ähnlich, jedoch eine deutlichere Säure als dieses. Die basischen Eigenschaften schwächer als TiO_2 und SnO_2, doch deutlicher als SiO_2. Hydrat lösl. in Säuren, die Lsg. leicht zersetzlich unter Abscheidung eines unlösl. Metahydrates. EsO_2 wird aus sauren Lsgn. leichter abzuscheiden sein als TiO_2, aus alkalischen schwieriger wie dieses. Winkler fand vollkommene Feuerbeständigkeit, weisses, dichtes Pulver, fast sandig, knirscht unter dem Glasstabe, von entschieden saurem Charakter, wofür die Löslichkeit in Alkalien spricht, die namentlich beim Schmelzen mit den Alkalihydroxyden oder Karbonaten zu Tage tritt, von denen es mit grosser Lebhaftigkeit aufgenommen wird. Die basischen Eigenschaften sind hingegen schwach, die Löslichkeit in Säuren gering, doch sind Andeutungen für die Existenz von O-Salzen vorhanden. Die Lsg. der alkalischen Schmelze in H_2O gibt in verd. Zustande keine Fällung, auch bei Anwesenheit überschüssiger Säure. Das Hydrat ist also in Säuren lösl. Die Lsg. gibt jedoch mit KOH keine, mit NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ und Na_2CO_3 nur eine unvollständige Fällung. Aus der konz. alkalischen Lsg. wird durch Säuren auch CO_2, GeO_2 (resp. Metahydrat) abgeschieden.

Bezüglich des Chlorides gibt Mendelejeff an, dass es eine flüchtige Flüss. von sauren Eigenschaften sein werde, ähnlich $TiCl_4$, was in der That der Fall ist (Zahlen vergl. oben).

Das Fluorekasilicium $EsFl_4$ wird nach Mendelejeff nicht gasförmig sein, eine Reihe von Doppelsalzen mit Metallfluoriden bilden, welche den entsprechenden Si-, Ti-, Zr- und Sn-Verbindungen isomorph sein müssen. Das K-Salz wird grössere Löslichkeit besitzen als dasjenige von Si. Winkler fand als besonders charakteristisch für Ge die Verbindungen $GeFl_4$, K_2GeFl_6, sowie H_2GeFl_6. $GeFl_4$ ist in der That nicht gasförmig wie $SiFl_4$, sondern nur flüchtig. K_2GeFl_6 ist isomorph mit $(NH_4)_2SiFl_6$. Die grössere Löslichkeit als das Si-Salz ist in der That auch vorhanden: 1 Thl. K_2SiFl_6 löst sich bei 17,5° in 833,1 Thln. H_2O, 1 Thl. K_2GeFl_6 bei 18° in 173,9 Thln. H_2O, K_2SiFl_6 bei 100° in 104,8 Thln. H_2O, K_2GeFl_6 bei 100° in 34,07 Thln. H_2O.

EsS_2 soll nach Mendelejeff in H_2O unlösl., dagegen lösl. in $(NH_4)_2S$ sein. GeS_2 gehört in der That zu den in Schwefelalkalien lösl. Sulfiden, wie As und Sb, Sn. Die Unlöslichkeit in H_2O ist insofern vorhanden, als GeS_2 bei Gegenwart von Mineralsäuren durch H_2S

vollständig gefällt wird und das Sulfid nur durch Uebergang in den kolloidalen Zustand allmählich wieder von H_2O aufgenommen wird (1 Thl. von 400 Thln. H_2O).

Von besonderer Bedeutung ist die auf Mendelejeff's Charakterisirung zutreffende Bildung von metallorganischen Verbindungen. „Ein scharfer Unterschied zwischen Es und Ti wird darin bestehen, dass Es wie Si und Sn flüchtige metallorganische Verbindungen, z. B. $EsAe_4$ ($Ae = C_2H_5$) wird liefern können, während Ti als aus einer unpaaren Reihe des Systems stammend keine solche Verbindungen gibt." Winkler erhielt thatsächlich leicht die Verbindung $Ge(C_2H_5)_4$, deren Eigenschaften in überraschender Weise mit den von Mendelejeff prognostizirten übereinstimmen (Zahlen s. oben).

Für die Stellung des Ge in der C-Gruppe, als dem Si verwandt, ist ausserdem noch besonders ausschlaggebend die Existenz der Verbindung $GeCl_3H$ Germaniumchloroform, welche sich in gleicher Weise wie $SiCl_3H$ erhalten lässt und diesem durchaus ähnlich ist. Auch die wahrscheinliche Existenz eines Ultramarins würde der Aehnlichkeit mit Si entsprechen. Für die Stellung des Ge als Mittelglied zwischen Si und Sn sprechen die Oxydulverbindungen mit ihren reduzirenden Eigenschaften, welche schwächer als bei Si, stärker als bei Sn sind. Die beiden Schwefelungsstufen GeS und GeS_2 stehen sich fast ebenso gegenüber, wie SnS und SnS_2.

Germanium und Sauerstoff.

Ge bildet zwei Oxyde: Germaniumoxyd GeO_2 und Germaniumoxydul GeO.

Germaniumoxyd, Germaniumsäure GeO_2; MG. 104,27; 100 Thle. enthalten 69,38 Ge, 30,62 O; bildet sich beim Verbrennen des Elementes im O-Strome und beim Abrösten seiner Sulfide, ferner durch Oxydation mittelst HNO_3. Durch Erhitzen von Germaniumsulfid mit H_2SO_4, Abrauchen bis zur Trockene und Glühen des Rückstandes erhält man es H_2SO_4-haltig. Man entfernt die H_2SO_4 durch Digestion mit NH_3, Abdampfen und Glühen. In völlig reinem Zustande erhält man die Verbindung durch Zersetzung des Chlorides mit H_2O, wobei sich an der Berührungsstelle dicke, weisse Krusten abscheiden, die nach dem Filtriren und Glühen das Oxyd hinterlassen.

Zur Darstellung des GeO_2 aus dem Germaniumerze, dem Argyrodit (s. d.), mengt man das feingepulverte Mineral mit seinem gleichen Gewicht Na_2CO_3 und S und trägt das Gemenge allmählich in einen schon vorher zum Glühen erh. Tiegel ein, wobei anfänglich starkes Aufschäumen der Masse eintritt, und erhält den Tiegel noch einige Zeit, nachdem ruhiger Fluss eingetreten ist, bei gutem Glühen. Der dünnflüss. Tiegelinhalt wird nun in einen vorgewärmten eisernen Mörser oder einen Schlackentiegel ausgegossen und in diesem erkalten gelassen. Die Schmelze wird mit H_2O ausgelaugt. Hierbei geht das Ge als Germaniumsulfidnatrium in die Schwefelnatronlauge. Die Lsg. der Sulfide in Schwefelnatronlauge wird durch einen bedeutenden Ueber-

schuss (auf 5 Vol. Lauge 1 Vol. Kammersäure) gefällt. Hierbei geht fast alles Ge in den Niederschlag. Derselbe wird mit H_2O angefeuchtet, zu einem Brei angerührt, den man nach Zusatz von H_2O zum Sieden erh. und in KOH löst. Es hinterbleiben hierbei die Sulfide der Schwermetalle (Ag, Cu, Pb etc.). Die gelbe alkalische Lsg. wird durch fraktionirte Fällung von As und Sb befreit, indem man sie mit so viel H_2SO_4 versetzt, dass die gelösten Sulfide beinahe, aber nicht ganz zur Abscheidung gelangen (eine abfiltr. Probe muss bei weiterem Säurezusatz eine ganz schwache Fällung von gelbem As_2S_3 liefern). Man erh. sodann zum Sieden und filtr. Der Niederschlag enthält alles Sb, fast alles As, viel S, dagegen kein Ge. Das Filtr. wird mit H_2SO_4 mässig angesäuert, es fällt As_2S_3, eventuell mit wenig GeS_2. Die nunmehr nur GeS_2 und K_2SO_4 enthaltende Lsg. wird mit sehr viel H_2SO_4 versetzt und bis zum beginnenden Entweichen der SO_3-Dämpfe erh. (um die niederen Säuren von S zu zerstören, welche die Ausfällung des Ge durch H_2S verhindern würden). Die abgedampfte saure Masse wird in heissem H_2O gelöst, die Lsg. nach dem Erkalten (wobei sich schon GeO_2 ausscheidet) mit H_2S ges., filtr., der Niederschlag mit mit H_2S ges. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 9 Vol. H_2O) gewaschen, im Porzellantiegel abgeraucht und zum Glühen erh., zuletzt unter Zusatz von HNO_3 an der Luft geglüht.

Das so erhaltene noch unreine GeO_2 übergiesst man in einem Pt-Gefäss mit HFl, filtr., wenn nöthig, die erhaltene Lsg. und versetzt sie in konz. Zustande mit KFl. Es fällt als feinkrystallin., durchscheinender Niederschlag, Kaliumgermaniumfluorid, das nach dem Umkrystallisiren abermals durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und S oder durch längere Digestion mit Schwefelammonium in lösl. Sulfosalz übergeführt wird, dessen Lsg. man dann mit H_2SO_4 versetzt und mit H_2S fällt. Der hierbei entstehende Niederschlag von GeS_2 wird in einer Porzellanschale getrocknet und schliesslich unter Befeuchten mit HNO_3 geglüht (C. Winkler, J. pr. [2] **36**. 177).

Eigenschaften. GeO_2 ist ein weisses, dichtes Pulver vom SG. 4,703 bei 18°. Eine Lsg. desselben in H_2O hinterlässt nach dem Verdunsten kleine, mikroskopische Kryst. (C. Winkler l. c.) des rhombischen Systems (K. Haushofer, B. **20**. 660c). Auch das geglühte Oxyd ist schon in kaltem H_2O lösl., damit zunächst eine Emulsion bildend. Beim Erhitzen der Emulsion findet leicht vollständige Lsg. statt, die Lsg. bleibt nach dem Erkalten klar. 1 Thl. GeO_2 bedarf zur Auflösung bei 20° 247,1, bei 100° 95,3 Thle. H_2O. Die spez. Wärme ist bei 0 bis 100° 0,1291 (L. F. Nilson und Pettersson, O. **1**. 28). GeO_2 löst sich leicht in der Boraxperle farblos auf, ebenso in der Phosphorsalzperle. GeO_2 ist eine Säure, löst sich jedoch auch in Säuren. Wird durch C und Na reduzirt, ebenso durch Mg (C. Winkler, J. pr. [2] **34**. 177; van Bemmelen, B. **20**. 544c; Winkler, B. **24**. [1] 891).

Germaniumhydroxyde, Germaniumsäurehydrate. Von den beiden möglichen Hydraten $Ge(OH)_4$ und $GeO(OH)_2$ ist keines mit Sicherheit bekannt. Ein kolloidales Hydrat bildet sich durch Zersetzung einer alkalischen Lsg. von GeO_2 durch CO_2. Dasselbe behält bei 60 und 100° mehr H_2O zurück, als das durch Zersetzung von $GeCl_4$ mit H_2O erhaltene, schliesst jedoch Alkali ein und ist von unbestimmter Zusammensetzung (van Bemmelen, J. **1887**. 458).

Germaniumoxydul GeO bildet sich beim Erhitzen des Germaniumhydroxyduls (s. d.) im CO_2-Strom, auch beim Zusammenschmelzen von Ge mit GeO_2 unter einer Decke von Boraxglas, wobei das gebildete Oxydul in das Boraxglas geht; ferner durch Reduktion von GeO_2 mit wenig Mg (Winkler, B. 24. [1] 891); grauschwarzes Pulver.

Germaniumhydroxydul $Ge(OH)_2$ entsteht durch Zersetzung des Germaniumchlorürs (s. d.) oder des Germaniumchloroforms (s. d.) mit H_2O und Alkalien und bildet sich auch beim Auflösen des beim Zusammenschmelzen von Ge mit GeO_2 unter einer Decke von Borax sich bildenden Germaniumoxydulglases in H_2O. Gelber bis gelbrother Niederschlag, wlösl. in H_2SO_4, llösl. in HCl. Eine solche Lsg. wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gelb, in der Wärme orangefarbig gefällt, durch Ferrocyankalium weiss, durch H_2S rothbraun. Sie reduzirt Chromsäure, Uebermangansäure, Au-Lsg., Hg-Lsg. und bleicht Lackmus (C. Winkler, J. pr. [2] 34. 177).

Germanium und Chlor.

Ge bildet mit Cl Germaniumtetrachlorid $GeCl_4$, wahrscheinlich auch Germaniumchlorür $GeCl_2$, und mit Cl und H Germaniumchloroform, durch welche Verbindungen seine nahe Beziehung zu Si und C hervortritt.

Germaniumtetrachlorid, Germaniumchlorid $GeCl_4$; MG. 213,80; 100 Thle. enthalten 33,83 Ge, 66,17 Cl; bildet sich durch Ueberleiten von Cl über Ge unter Feuererscheinung; bei der Dest. von Ge oder Germaniumsulfid mit Quecksilberchlorid. Farblose, dünne, an der Luft rauchende Flüss., Sied. 86°, wird auch in einem Gemisch von festem CO_2 und Ae. nicht fest. SG. 1,887 bei 18° (Winkler). D. berechnet 7,40, gefunden 7,44 bei 301,5°, 7,44 bei 739° (Nilson und Pettersson, O. 1. 28).

Spannkraft der $GeCl_4$-Dämpfe.

t =	10,7	16,8	30,0	40	50	60	70	86°
p =	0,073	0,090	0,151	0,231	0,33	0,5	0,67	1,0

t =	185	202	215	234,2	244,5	255,0	266,0	276,9° kritische T.
p =	7,0	11,5	15,0	21,5	26	28	32,5	38

(Nilson und Pettersson l. c.).

Sinkt beim Eingiessen in H_2O zu Boden und setzt sich unter Wärmeentwickelung damit zu GeO_2 um; wird durch H im glühenden Rohr theilweise zu Ge reduzirt.

Germaniumchlorür $GeCl_2$ entsteht wahrscheinlich durch Einwirkung von HCl auf erhitztes GeS.

Germaniumchloroform $GeHCl_3$; MG. 179,43; 100 Thle. enthalten 40,31 Ge, 0,56 H, 59,13 Cl; bildet sich beim Erhitzen von Ge im HCl-Strome bei möglichst niederer T. unter H-Entwickelung. Farblose, dünne Flüss., die an der Luft raucht. Sied. 72°, D. berechnet 6,21, gefunden 5,55 (V. Meyer). Die Flüss. ist durch O ausserordentlich leicht angreifbar und bildet damit ein Oxychlorid.

Germaniumoxychlorid $GeOCl_2$ bildet sich neben $GeHCl_3$ bei der Darstellung des letzteren und wird erhalten, indem man durch $GeHCl_3$ einen durch eine feine Kapillare austretenden Luft- oder O-Strom leitet, wobei unter Erhitzung HCl entweicht. Farblose, an der Luft nicht rauchende Flüss., welche weit über 100° siedet, sich nicht mit dem $GeHCl_3$ mischt und grössere Konsistenz als dieses besitzt. Auf Glasflächen breitet es sich, ölige Streifen bildend, unter starker Adhäsion aus, bei der Dest. scheint es keine Zersetzung zu erleiden.

Germanium und Brom.

Germaniumbromid $GeBr_4$. Ge entzündet sich beim gelinden Erhitzen im Br-Dampfe und verbrennt mit fahlem, gelblichem Lichte zu einer leicht verdichtbaren Flüss., der man das überschüssige Br durch Hg entzieht; bildet sich ferner durch Dest. eines Gemenges von Ge mit Quecksilberbromid. Farblose, leicht bewegliche, stark rauchende Flüss., die bei 0° zu einer weissen krystallin. Masse erstarrt. Zersetzt sich mit H_2O unter Abscheidung von Oxyd (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Germanium und Jod.

Germaniumjodid GeJ_4; MG. 578,44; 100 Thle. enthalten 12,50 Ge, 87,50 J; bildet sich beim Erhitzen von $GeCl_4$ mit KJ im zugeschmolzenen Rohr, ferner direkt aus den Elementen, indem man pulverförmiges Ge in einem langsamen CO_2-Strome zum beginnenden Glühen erh. und dann in demselben J zur Verdampfung bringt. Orangefarbiger, in Pulverform gelber Körper; S. 144°, Sied. zwischen 350 und 400°. Sein Dampf ist gelb (Winkler, J. pr. [2] 34. 177). D. berechnet 20,0, gefunden 20,46 bei 440°, 17,19 bei 658°. Während bei 440° noch keine Dissociation stattfindet, ist dieselbe bei 658° beträchtlich (Nilson und Pettersson, O. 1. 28). Der Dampf ist entzündlich. GeJ_4 ist in hohem Grade hygroskopisch, zerfliesst an der Luft und zersetzt H_2O unter Abscheidung von Jodid.

Germanium und Fluor.

Die Verbindungen des Ge mit Fl haben ein besonderes Interesse, weil sie mit Rücksicht auf die Theorie der Periodicität der Elemente mit dem AG. die Stellung des Ge zu Si und Sn einerseits, zu Ti und Zr andererseits bestimmen. Es sind bekannt: Germaniumfluorür $GeFl_2$ und Germaniumfluorid $GeFl_4$, letzteres ausgezeichnet durch seine Analogie mit $SiFl_4$, $TiFl_4$ und $ZrFl_4$. Es bildet wie diese mit Fl-Metallen Doppelverbindungen, welche Salze der, wie H_2SiFl_6 nur in wässeriger Lsg., bekannten Germaniumfluorwasserstoffsäure sind.

Germaniumfluorid bildet sich aus GeO_2 und 20 bis 40% HFl unter sehr heftiger Reaktion. Nach dem Konzentriren der Lsg. scheidet sich die Verbindung

$GeFl_4 . 3H_2O$; MG. 202,60; 100 Thle. enthalten 73,40 $GeFl_4$, 26,60 H_2O; in grösseren Kryst. ab. Schmilzt in seinem Krystallwasser und zersetzt sich beim Erhitzen, lässt nach dem Glühen GeO_2 zurück, wobei jedoch ein Theil des Ge als Fluorid verflüchtigt wird (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Wasserfreies Germaniumfluorid $GeFl_4$ ist noch nicht rein dargestellt, es bildet sich jedoch beim Erhitzen der H_2O-haltigen Verbindung, ferner bei der Dest. von GeO_2 mit Flussspath und H_2SO_4 und beim Erhitzen von Kaliumgermaniumfluorid und H_2SO_4 als ein flüchtiger Körper, dem Siliciumfluorid ähnlich (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Wasserstoffgermaniumfluorid H_2GeFl_6. Leitet man Germaniumfluoriddämpfe in H_2O, so werden sie absorbirt und man erhält eine farblose, klare Flüss. von stark saurer Reaktion. Ausscheidung von Germaniumsäure (Oxyd) tritt hierbei nicht ein, da dieselbe in H_2O sehr lösl. ist. Ueberlässt man die Flüss. der freiwilligen Verdunstung, so hinterbleibt ein dickliches, geruchloses, sehr saures Liquidum, aus welchem sich kleine Krystallnadeln von GeO_2 absetzen. Der Sied. des Wasserstoffgermaniumfluorides liegt über dem des H_2O. NH_3 erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag von Oxyd. KOH und K-Salze bilden Kaliumgermaniumfluorid (Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Kaliumgermaniumfluorid K_2GeFl_6; MG. 264,24; 100 Thle. enthalten 29,53 K, 27,37 Ge, 43,10 Fl; bildet sich beim Lösen von 2 Thln. GeO_2 in 12 Thln. HFl (20%) und Hinzufügung einer konz. Lsg. von 3 Thln. KCl. Die Flüss. verwandelt sich hierbei in eine dicke, durchscheinende Gallerte, die aber bald ihre Konsistenz verliert und dann in einen Krystallbrei übergeht (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177; G. Krüss und Nilson, B. 20. 1699). Hexagonale, mit Ammoniumsiliciumfluorid isomorphe Kryst., nicht hygroskopisch, lösl. in heissem, wlösl. in kaltem H_2O, unlösl. in Alk. 1 Thl. K_2GeFl_6 erfordert zur Lsg. bei 18° 173,89 Thle. H_2O (Winkler), 184,61 Thle. (Krüss und Nilson), bei 100° 34,07 Thle. (Winkler), 38,76 Thle. (Krüss und Nilson). Bis zur Rothglut beständig; schmilzt in voller Rothglut unter theilweiser Zersetzung; wird beim Erhitzen im H-Strom unter Entwickelung von HFl zu $GeFl_2$ und Ge reduzirt. Al und Na bewirken bei höherer T. Reduktion zu Ge. Das hierbei in Al gelöste Ge ist nicht kryst. (Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Germaniumfluorür $GeFl_2$. Erh. man K_2GeFl_6 gelinde im H-Strome, so bildet sich eine dunkelfarbige Masse, die in H_2O unter Zurücklassung von metallischem Ge lösl. ist und aus welcher Lsg. H_2S GeS niederschlägt (Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Germanium und Schwefel.

Ge bildet zwei wohl unterschiedene Verbindungen mit S Germaniumsulfid GeS_2 und Germaniumsulfür GeS.

Germaniumsulfid GeS_2; MG. 136,28; 100 Thle. enthalten 53,07 Ge, 46,93 S; bildet sich beim Einleiten von H_2S in GeO_2-Lsg. oder durch Zerlegung seiner Sulfosalze. Die Abscheidung des Sulfides erfolgt

jedoch nur bei Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses starker Mineralsäuren (H_2SO_4 und HCl). Essigsäure und andere organische Säuren scheinen die Fällung nicht zu bewirken. Weisses, mildes, stark abfärbendes Pulver; wird von H_2O schwierig benetzt, ist in demselben aber stark lösl. Die Lsg. fällt Schwermetalle, und zwar Pb, orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend, Hg braunschwarz, Ag schwarz, Cu braun, sich rasch schwärzend, Bi rothbraun, rasch dunkelnd, Cd weiss, $SnCl_2$ gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend, $SnCl_4$ gelb, Sb gelb, As gelb. Dass GeS_2 sich wirklich als solches und nicht etwa erst in Folge eingetretener Oxydation löst, folgt aus obigen eigenartigen Reaktionen der Lsg. 1 Thl. GeS_2 löst sich in 221,9 Thln. H_2O. Die Lsg. von GeS_2 in H_2O unterliegt bald der Zersetzung unter H_2S-Entwickelung, ebenso wie das trockene bei Zutritt von Feuchtigkeit. Durch Rösten des trockenen GeS_2 an der Luft findet keine vollständige Oxydation statt, vielleicht bildet sich ein Oxysulfid. Beim Erhitzen von GeS_2 im H-Strom geht es unter Entweichen von H_2S in GeS über, welches seinerseits theilweise Reduktion zu Ge erleidet. In KOH ist GeS_2 llösl. Zusatz von Cl oder Br zu dieser Lsg. bewirkt Oxydation unter S-Abscheidung. GeS_2 ist in NH_3 lösl., die Lsg. wird durch H_2O_2 zu GeO_2 oxydirt. GeS_2 ist eine ausgesprochene Sulfosäure. Alkalimetalle bilden damit lösl. Sulfosalze, die aus Lsg. der Schwermetalle unlösl. Sulfogermaniate niederschlagen. Als ein solches ist der Argyrodit anzusehen (Winkler, J. pr. [2] **34.** 177).

Germaniumsulfidsilbersulfid, Silbersulfogermaniat, Argyrodit $GeS_2 3Ag_2S$; $Ge(SAg)_4Ag_2S$. MG. 878,18; 100 Thle. enthalten 73,56 Ag, 8,23 Ge, 18,21 S (Winkler, J. pr. [2] **34.** 177). Argyrodit (A. Weisbach) fand sich auf der „Himmelsfürst-Fundgrube" unweit Freiberg (Sachsen) (C. Winkler, B. **19.** 210) als dünner Ueberzug einer Spalte mit Eisenspath und Schwefelkies neben Ag-ärmerem Eisenkies, welcher eine Spalte auskleidete resp. in Drusen in Hohlräumen eingelagert war. Auch fand sich der Ueberzug hier auf Glaserz und Rothgültigerz in bis zu 2 bis 3 mm Dicke. Das nunmehr abgebaute Material war so auf eine grössere Fläche vertheilt und ist seitdem an der Fundstelle nicht wieder aufgetreten (C. Winkler, J. pr. [2] **34.** 177; **36.** 177; Ueber das Auftreten des Argyroditerzes vergl. E. W. Neubert, Z. f. Berg- u. Hüttenw. im Königr. Sachsen **1886.** 84). Argyrodit enthält 73,5 Ag (A. Weisbach), 74,72 Ag, 6,93 Ge, 17,13 S, 0,66 Fe, 0,22 Zn, 0,31 Hg (Winkler l. c.).

Bildung. Das Auftreten des Minerals als mehr oder weniger dünne Inkrustation über grosse Oberflächen lässt dasselbe als ein jüngeres Gebilde erscheinen, dessen Material aus dem umgebenden Gestein stammt, in dem es vielleicht in allgemeinerer Verbreitung, jedoch in unendlicher Verdünnung vorhanden ist. Im Flugstaub der Muldener Hütten, wo mit Rücksicht auf die Verarbeitung derartiger Mineralien Ge zu erwarten war, konnte dasselbe nicht aufgefunden werden (C. Winkler, J. pr. [2] 36. 177).

Eigenschaften. Metallischer Glanz. Farbe auf Krystallflächen stahlgrau, auf frischem Bruche ins Röthliche geneigt und derjenigen des Famatinit und des Luzonit am nächsten stehend, mit der Zeit violett werdend und dann der des, in gewissen Stadien des Anlaufens begriffenen Buntkupferkieses nicht unähnlich; grauschwarzer, schimmernder Strich,

ziemlich glänzend, opak (A. Weisbach, N. J. Min. 1886. [2] 67; Z. f. Berg- u. Hüttenw. des Königr. Sachsen 1886. 89; J. pr. [2] 34. 187). Härte 2,5; SG. 6,085 bei 15° (Th. Richter bei Winkler), 6,093 bis 6,111 bei 12°; spröde, ins Milde geneigt, in Kryst. keine Spaltbarkeit zeigend, in derben Massen von dichtem oder flachmuscheligem Bruche. Monoklin (A. Weisbach l. c.). Der Argyrodit gibt im einseitig geschlossenen Röhrchen ein schwarzes Sublimat (sehr ähnlich HgS), schmilzt erst beim Erhitzen des Röhrchens mit der Löthrohrflamme. Das Sublimat verschwindet beim Erhitzen an der Luft unter Abgabe von SO_2 und eines Metallspiegels, der ein Stückchen Blattgold weiss färbt; schmilzt auf Kohle zur Kugel. Weisser Beschlag, ähnlich TeO_2, der die Flamme nicht färbt. Nach längerem Blasen legt sich auf diesen ein citronengelber Beschlag, der ebenfalls die Flamme nicht färbt. Silberkorn (Th. Richter bei A. Weisbach l. c.; Winkler, J. pr. [2] 34. 177). Charakteristisch für Argyrodit ist das Verhalten beim Erhitzen im H-Strom: Entweichen von H_2S, dunkler, glänzender Spiegel von kryst. GeS, dahinter rothbrauner Staub (amorphes GeS), Rückstand metallisches Ag (Winkler, J. pr. [2] 34. 177).

Germaniumsulfür.

GeS; MG. 104,30; 100 Thle. enthalten 69,34 Ge, 30,66 S.

GeS bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von überschüssigem Ge mit Germaniumsulfid im CO_2-Strome oder durch Erhitzen von Germaniumsulfid in einem langsamen Strome von H-Gas, auch beim Erhitzen von Argyrodit im H-Strom. Besonders schön kryst. wird GeS erhalten bei sehr langsamer Reduktion von GeS_2 im regelmässigen H-Strom bei mässigem Glühen. Dünne Tafeln oder gefiederte Krystallgebilde von fast metallischem Glanz und grauschwarzer Farbe (Winkler, J. pr. [2] 34. 177). Rhombisch oder monoklin, doppelbrechend (A. Weisbach). Schmilzt bei Rothglut zu einer dunklen, beim Erkalten krystallin. erstarrenden Flüss., verflüchtigt sich unzersetzt (C. Winkler). Dampfdichte berechnet 3,60, gefunden 3,54 bei 1100°, 3,09 bei 1500° (L. Nilson und Pettersson, O. 1. 28). In der Hitze durch H zu Ge reduzirbar; geht beim Erhitzen an der Luft unter Abgabe von SO_2 in GeO_2 über, verpufft mit KNO_3 heftig, löst sich ruhig in schmelzenden Alkalien; llösl. in Kalilauge, ein etwa verbleibender Rückstand besteht in der Regel aus mikrokystallin. Ge. HCl fällt aus der Lsg. schon bei geringem Ueberschuss rothbraunes, amorphes GeS, das zu braunrothen Stücken von glänzendem, muscheligem Bruch eintrocknet. Diese Stücke lösen sich in heisser konz. HCl unter Entwickelung von H_2S zu $GeCl_2$, welches durch H_2S wieder als GeS gefällt werden kann. Kryst. GeS ist nur wlösl. in HCl. Auch in $(NH_4)_2S$ ist das amorphe, nicht aber das kryst. GeS unter Bildung von GeS_2 lösl., welches bei Zusatz von Säure weiss gefällt wird. Das aus alkalischer Lsg. ausgefällte GeS wird nach vollkommenem Auswaschen kolloidal und in H_2O zur bräunlich-orangerothen, schwach opalisirenden Flüss. lösl., die sich in gut verschlossenen Gefässen unverändert hält, bei Luftzutritt aber oxydirt wird. Säurezusatz bewirkt

in der Lsg. sofortige Abscheidung von GeS. 1 Thl. GeS löst sich in 402,9 Thln. H_2O (C. Winkler, J. pr. [2] **34.** 177).

Germaniumultramarin. Porzellantiegel, in welchen Germaniumsulfid abgeröstet und durch Behandlung mit HNO_3 in Oxyd übergeführt worden war, nehmen eine ultramarinblaue Färbung an, wenn man hinterher ein Gemenge von Soda und Salpeter darin schmilzt und die Schmelze durch Auslaugen mit H_2O entfernt. Auch bildet sich oft an der Tiegelwandung lose anhaftend ein blauer Staub, der reich an Ge ist (C. Winkler, J. pr. [2] **36.** 177).

Erkennung und Bestimmung von Germanium.

Eine scharfe Reaktion auf Ge ist bisher noch nicht bekannt. Das beste Erkennungsmittel ist das weisse Sulfid, welches beim Zusatz von etwas $(NH_4)_2S$ zu einer Ge-Lsg. und nachherigem reichlichen HCl- oder H_2SO_4-Zusatz fällt. GeS_2 ist auch die einzige Verbindung, welche sich zu einer wenigstens annähernden quantitativen Bestimmung eignet, indem sie besonders gefällt und schliesslich in Oxyd übergeführt wird. Im qualitativen analytischen Gange findet sich Ge bei As, Sb und Sn, von welchen es durch fraktionirte Fällung getrennt werden muss (C. Winkler, J. pr. [2] **34.** 177). Zur mikroskopischen Erkennung kleiner Mengen eignen sich besonders die Krystallisationsfiguren des Sulfides GeS, welches durch Erhitzen des Minerals in H_2S oder Leuchtgas erhalten wird (K. Haushofer, Ch. C. **1888.** 867).

Richard Lorenz.

Zirkonium.

Zr; AG. 90,4; W. 4.

Geschichtliches. In den Zirkonen von Ceylon (deren Zerlegung schon 1787 Wiegleb vergebens versucht hatte) fand Klaproth 1789 (Beitr. zur chem. Kenntniss der Mineralkörper. **1.** 203) eine neue Erde, welche er Zirkonerde (Terra circonia) benannte. Dieselbe Erde fand er bald darauf im Hyacinth von Ceylon (1795) wieder (Beitr. **1.** 227). Die Identität des Hyacinthes mit Zirkon hatte zwar schon Werner ausgesprochen, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des Hyacinthes Al_2O_3, SiO_2, CaO und Fe_2O_3 angegeben. Die Zirkonerde wurde hierauf 1797 auch in den französischen Hyacinthen (den Jargonen) von Guyton-Morveau (A. ch. **21.** 72) nachgewiesen. Vauquelin bestätigte dann in einer sehr ausführlichen Arbeit (A. ch. **22.** 179) über vergleichende Analysen der Hyacinthe von Ceylon und von Expailly (Frankreich) und über die Eigenschaften der neuen Erde diese Ansichten. Es folgten dann die Untersuchungen von Pfaff (Schw. 1820. **28.** 102), welcher sich bemühte, charakteristische Merkmale für die Zirkonerde aufzufinden, und besonders aufmerksam machte auf die Aehnlichkeit derselben mit TiO_2. Aehnliche Beobachtungen sowie genauere Untersuchungen über diese Erde machte Chevreul (A. ch. **13.** 245; Schw. **29.** 144). Svanberg (B. J. **25.** 149) glaubte in den norwegischen Zirkonen eine der Zirkonerde ähnliche, von ihr aber verschiedene Erde aufgefunden zu haben, der er den Namen Norerde gab, ebenso glaubte Sjögren (J. pr. **55.** 298) die Erde des Katapleiits nicht völlig mit der Zirkonerde identisch halten zu sollen. Alle diese Angaben wurden durch die Arbeit von Berlin (J. pr. **58.** 145) widerlegt, welcher Zirkone verschiedensten Ursprunges untersuchte, wobei es ihm nicht gelang, auch nicht aus dem Katapleiit, eine von der Zirkonerde abweichende Erde darzustellen oder diese durch fraktionirte Fällung mit Oxalsäure zu zerlegen. Dies wurde auch von Hermann (Unters. über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht? J. pr. **97.** 321), sowie ferner von Marignac (A. ch. [3] **60.** 257; J. **1860.** 134) bestätigt. Ferner glaubte Sorby (J. **1869.** 261; Proc. R. Soc. **17.** 511) in gewissen Zirkonen von Ceylon (den Jargonen), veranlasst durch das eigenartige Spectrum derselben, ein neues Element: das Jargonium, gefunden zu haben.

Aber er selbst erkannte alsbald als Ursache der eigenthümlichen Spectralerscheinung eine Beimengung von wenig Uran zur Zirkonerde, mit der er in Folge dessen die Jargonerde selbst identifizirte (siehe hierüber auch Forbes, Ch. N. **19.** 277; Knop, A. **159.** 44; Hannay, Soc. [2] **11.** 703).

Das Metall Zr wurde zuerst 1824 von Berzelius (P. A. **4.** 117) durch Reduktion von Kaliumzirkoniumfluorid mittelst K dargestellt und eingehend untersucht. Elektrolytisch wurde das Metall zuerst abgeschieden von Becquerel (A. ch. **48.** 337) durch Behandlung des wässerigen Zirkoniumchlorides mit dem galvanischen Strom.

Vorkommen. Findet sich in verschiedenen, meist sehr seltenen Mineralien, niemals gediegen, immer als Zirkonerde oder deren Verbindungen. Als wesentlicher Bestandtheil in den Silikaten: Zirkon (und dessen Varietäten Eudialith und Katapleiit) in kleinerer Menge im Alvit (3,92% ZrO_2) (Forbes, J. pr. **66.** 446; Rammelsberg, Min. Chem. [2] **2.** 680), Michaelsonit (5,44%) (Dana's System [5] 289), Seybertit (bis 2,05% ZrO_2) (Dana 508), Erdmannit (bis zu 2,14% ZrO_2) (Engström), Zoisit von der Saualpe in Kärnthen (2% ZrO_2) (Kulesza, J. **1854.** 822); in den Titanaten: Mengit und Polymignit, Astrophyllit; in vielen Tantalaten und Niobaten: Wöhlerit, Samarskit, in kleinerer Menge im Columbit, Kochelit (Websky, J. Min. **1868.** 607; J. **1868.** 1013), Nohlit (Nordenskjöld, Bl. [2] **18.** 178), Sipylith (Mallet, Sill. Am. [3] **14.** 397; Ch. C. **1878.** 7), Tritomit und Arrhenit (Engström). Findet sich ferner in der Taberger Schlacke (Sefström), vielleicht im Thon von Utterslöw bei Kopenhagen (Forchhammer, P. A. **95.** 10). Im Aeschinit findet es sich nicht, während frühere Analysen einen Gehalt von ZrO_2 hierin angaben (Hermann und Marignac). Ueber angebliches Vorkommen im Quellwasser Mazad (J. **1852.** 757; C. r. **34.** 352); O. Henry (J. ph. [3] **24.** 305; J. **1853.** 674).

Zr tritt in drei allotropischen Modifikationen auf: Krystallisirtes Zr, Graphitförmiges Zr und Amorphes Zr.

Krystallisirtes Zirkonium bildet sich beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kaliumzirkoniumfluorid oder Natriumzirkoniumfluorid mit 1,5 Thln. Al in einem Tiegel aus Gaskohle bei mindestens Fe-Schmelzhitze. Bei niederer T. werden zwar die angewandten Substanzen von Al reduzirt, es entsteht jedoch alsdann eine Legirung von Zr und Al, aus der kein elementares Zr ausgeschieden wird (Troost und Hautefeuille, J. **1865.** 182; A. **136.** 349; C. r. **59.** 109). Nach Franz eignet sich besonders gut zur Darstellung von Zr das durch Eintropfen einer wässerigen flusssauren Lsg. von ZrO_2 in eine Lsg. von KFl erhaltene Doppelsalz $3KFl + ZrFl_4$. Man zersetzt dasselbe mit Al in einem Tiegel aus Gasretortenkohle, indem man es 4 Stunden bei mindestens Cu-Schmelzhitze schmilzt. Der erhaltene Al-Regulus ist von parallel zu einander geordneten grossen, aber ungemein dünnen, stark glänzenden, sehr spröden Blättchen von Zr durchsetzt, die sich durch mässig verd. HCl von Al trennen lassen. War die Hitze nicht hoch genug, so hinterbleibt das Zr mit Al verunreinigt (B. Franz, J. **1870.** 329; B. **1870.** 58). — Man erhält

ferner eine Legirung von Al mit Zr ($ZrAl_3$) durch Erhitzen von 1 Thl. fein gepulvertem ZrO_2, 5 Thln. Kryolithpulper, 1 Thl. Al mit 10 Thln. eines Gemisches von KCl und NaCl zur Weissglut und Lösen der Schmelze in HCl (Melliss, J. **1870.** 328; Z. **1870.** 296; Bl. [2] **14.** 204). — Durch Erhitzen von amorphem Zr im CaO-Tiegel mit Al erhält man durch Einwirkung der Ofenluft Zirkoniumstickstoff (Mallet, J. **1859.** 145; A. **113.** 362). Beim Ueberleiten von $ZrCl_4$-Dampf über glühendes Al bildet sich eine schwammige Masse, welche Andeutungen von Krystallisation zeigt (Troost l. c.). — Durch Elektrolyse von geschmolzenem Fluorzirkoniumkalium erhält man an der negativen Elektrode stark glänzende Krystallblätter, die kaltes H_2O zersetzen (Troost). Bei der Elektrolyse einer konz. wässerigen Lsg. von $ZrCl_4$ (mit etwas Fe_2Cl_6 versetzt) mit Hülfe einer 30paarigen Voltaischen Säule bedeckte sich der negative Pt-Draht mit stahlgrauen vierseitigen Tafeln, zuerst von Fe-haltigem, dann von reinem Zr (Becquerel, A. ch. **48.** 337).

Eigenschaften. Harte, glasglänzende Substanz, die in breiten Blättern (wahrscheinlich monoklin) kryst. Sehr spaltbar nach zwei Richtungen und dem Sb ähnlich. SG. 4,15. Schmilzt schwerer als Si (Troost). Kryst. Zr oxydirt sich nur schwierig an der Luft, bei Rothglut noch gar nicht, bei Weissglut nur oberflächlich. Im Knallgasgebläse erh. verbrennt es jedoch. — Das aus wässeriger Lsg. abgeschiedene (Becquerel) gab unter dem Hammer leicht nach, oxydirte sich rasch zu einer weissen Masse, sowohl an der Luft, als in der Flüss., in der es gebildet war, sobald der elektrische Strom unterbrochen wurde (Becquerel). Es verbindet sich direkt mit Cl und HCl schon in dunkler Rothglut zu $ZrCl_4$. Mit schmelzendem KOH entwickelt es H. Es reduzirt aus SiO_2 Si; von H_2SO_4 wird es nicht, von HNO_3 kaum angegriffen, von einem Gemisch beider in der Hitze langsam. Besser wirkt HCl. HFl löst es auch in der Kälte sofort (Troost l. c.).

Graphitförmiges Zirkonium bildet sich bei der Zersetzung von Natriumzirkoniat mittelst Fe bei Cu-Schmelzhitze (Troost l. c.).

Amorphes Zirkonium bildet sich durch Reduktion von Kaliumzirkoniumfluorid oder Natriumzirkoniumchlorid durch Na, Mg oder Zn, oder durch Ueberleiten von $ZrCl_4$-Dämpfen über glühendes Na oder Mg (Berzelius l. c.; Troost, J. **1865.** 182; C. r. **61.** 109; A. **136.** 349); ferner durch Reduktion von ZrO_2 mittelst Mg (T. L. Phipson, J. **1865.** 184; J. pr. **96.** 447; C. r. **61.** 745; C. Winkler, B. **23.** 2664). Sammetschwarzes Pulver, lässt sich unter dem Polirstahl zu metallischen Schuppen zusammendrücken, welche Nichtleiter der Elektricität sind; lässt sich im Vakuum oder im H bis zum S. des Glases erh., ohne sich zu verändern, zersetzt H_2O nicht, läuft in feiner Vertheilung durch das Filter. Zusatz von HCl oder Salzen bewirkt Vereinigung zu grösseren Flocken.

Spez. Wärme (mittelst des Eiskalorimeters bestimmt). T. 0 bis 100°. 0,0660 (Mixter und Dana, A. **169.** 388; J. **1873.** 58). Das Präparat war jedoch Si- und Al-haltig. — Molekulares Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{d} = 0{,}000854$ (A. Schrauf, J. **1868.** 116; P. A. **133.** 479). Spectrum Troost und Hautefeuille (J. **1871.** 369), Soret (J. **1880.** 214).

Zr entzündet sich an der Luft und verbrennt bei Anwesenheit von Zirkonerdehydrat unter explosionsartiger Heftigkeit, während es sonst ruhig zu ZrO_2 verglimmt. Ebenso verhält es sich bei Anwesenheit anderer Hydrate. Es zersetzt in der Glühhitze CO_2. Von Königswasser, H_2SO_4 etc. wird es nur langsam und erst bei Sied. angegriffen, hingegen wird es rasch von HFl schon in der Kälte gelöst (Berzelius l. c.), zersetzt Chlorsäure und salpetersaure Alkalien erst in der Glühhitze, entzündet sich, mit $KClO_3$ gemengt, bei starkem Schlag und ohne Verpuffung (Berzelius).

Atomgewicht. Berzelius untersuchte das Zirkoniumsulfat und fand in sechs Versuchen, wovon einer auf nassem Wege und fünf auf trockenem Wege angestellt wurden, auf 100 Thle. H_2SO_4: 75,84, 75,92, 75,80, 75,74, 75,97, 75,85 Thle. ZrO_2, im Mittel 75,853, woraus sich berechnet Zr = 89,23 (H = 1) (Berzelius, P. A. **4**. 126). Hermann fand durch Analyse von $ZrCl_4$ 38,50 Zr, 61,50 Cl. Hieraus berechnet sich 88,56. Ferner analysirte er $ZrO_2 2HCl$ und fand 62,456 ZrO_2 und 37,544 HCl, woraus sich berechnet 89,07. Bei einer zweiten Analyse fand er 62,780 ZrO_2, 37,220 HCl, woraus sich berechnet 90,76 (Hermann, J. pr. **31**. 75; B. J. **25**. 147; A. **52**. 240). Durch Analyse des Kaliumzirkoniumfluorids fand Marignac 90,31, 90,47, 90,60 (Marignac, J. **1860**. 134; A. ch. [3] **60**. 257). L. Meyer und K. Seubert (Atomgewichte etc., Leipzig 1883) berechnen 90,4 (H = 1), Ostwald (Lehrb.) 90,67 (O = 16). Durch Analyse des reinen Sulfates durch Glühen desselben, wobei SO_3 entweicht und ZrO_2 zurückbleibt, fand Bailey (Ch. C. **1889**. [2] 311; Ch. N. **60**. 6, 17, 32) als Maximum 90,559, als Minimum 90,237, Mittel 90,401 (H = 1).

Werthigkeit und Verbindungsformen. Zr ist in seinen Verbindungen vierwerthig. Verbindungen vom Aethantypus oder Aethylentypus sind bisher nicht beobachtet.

Erkennung. Aus den Lsgn. der Zr-Salze fällen KOH, NaOH sowie NH_3 und $(NH_4)_2S$ Zirkoniumhydroxyd, welches im Ueberschuss von KOH und NaOH nicht lösl. ist (Unterschied von $Al(OH)_3$ und $Be(OH)_2$. Salmiak hindert nicht die Fällung durch NH_3 und $(NH_4)_2S$. Neutrale und saure kohlensaure Alkalien fällen kohlensaures Salz, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas lösl. ist. $BaCO_3$ scheidet Zirkonerde nur unvollständig ab. Oxalsäure fällt oxalsaures Zirkonium; der Niederschlag ist im Ueberschuss der Säure nicht unlösl.: oxalsaures Ammonium gibt eine Fällung, die im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Kurkumapapier, eine Minute in einer Lsg. von $ZrCl_4$ (HCl-Lsg. von Zirkonerde) getaucht, wird orange gefärbt, wie Borsäure. Die Reaktion ist äusserst empfindlich, Borsäure verdeckt sie gänzlich; ist Fe_2Cl_6 vorhanden, so muss dies in $FeCl_2$ verwandelt werden, um die gelbe Farbe zu beseitigen (Brush, J. pr. **62**. 7).

Zirkonium und Wasserstoff.

Bei der Reduktion von ZrO_2 durch Mg im H-Strom wird H absorbirt und das Reaktionsprodukt ist als ein Gemenge von ZrH_2 mit unverändertem ZrO_2, vielleicht auch ZrO zu betrachten (C. Winkler,

B. 24a. 888). Beim Lösen des Reaktionsproduktes in HCl, wobei H entwickelt wird, macht sich ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar und das Gas trübt Ag-Lsg. durch einen dunkelfarbigen, theils graugelben Niederschlag (C. Winkler, B. 23b. 2664).

Zirkonium und Sauerstoff.

Entsprechend seiner Vierwerthigkeit bildet Zr die Zirkonerde ZrO_2, welche analog den Verbindungen CO_2, SiO_2, TiO_2, GeO_2 sich wie ein Säureanhydrid verhält. Eine besondere Aehnlichkeit mit TiO_2 tritt dadurch zu Tage, dass ZrO_2 wie dieses starken Säuren gegenüber einen basischen Charakter offenbart. Die entstehenden Verbindungen bilden, wie die entsprechenden TiO_2-Verbindungen, Salze und verhalten sich (wenn auch schwächer) noch wie komplexe Säuren. Ausserdem ist ein Zirkoniumtrioxyd ZrO_3, dem TiO_3 analog, bekannt.

Zirkoniumdioxyd.

Zirkonsäureanhydrid, Zirkonerde.

ZrO_2; MG. 122,32; 100 Thle. enthalten 73,90 Zr, 26,10 O.

Svanberg's Norerde (B. J. 25. 149; Oefvers. Sv. Akad. Förh. **1845**. 37), sowie Sjögren's Erde (J. **1850**. 738; **1853**. 349; P. A. Ergänzgsbd. III. 465; J. pr. **55**. 298) sind (Berlin, J. **1853**. 349; J. pr. **58**. 145; Hermann, J. **1866**. 191; J. pr. **97**. 321; Marignac, J. **1860**. 134; A. ch. [3] **60**. 257) mit der Zirkonerde identisch, desgleichen die Jargonerde (Sorby, J. **1869**. 261; Proc. R. Soc. **17**. 511; **18**. 197; Forbes, Ch. N. **19**. 277; Knop, A. **159**. 44; Hannay, Soc. [2] **11**. 703).

Krystallisirte Zirkonerde bildet sich beim Erhitzen von Borsäure in Fluorzirkoniumdampf (H. Deville und Caron, **1858**. 2; A. ch. [4] 5. 109); ferner beim Zusammenschmelzen von Zirkonerde mit Borax bei der Hitze des Porzellanofens, so dass ein Theil des Lösungsmittels verdampft. SG. der so erhaltenen ZrO_2 5,742 bei 15° (Nordenskjöld, J. **1861**. 200; P. A. **114**. 612). Scheidet sich ferner beim Erkalten der Phosphorsalzperle, sowie der Boraxperle aus (G. Wunder, J. **1870**. 330; J. pr. [2] **2**. 206; [2] **1**. 475; A. Knop, A. **159**. 52; J. **1871**. 318); bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von Zr, Zirkoniumphosphat oder $ZrCl_4$ mit Kaliumortho-, meta- oder -pyrophosphat und darauffolgender Steigerung der T. bis zur Verflüchtigung des Alkalis und der Phosphorsäure (L. Troost und L. Ouvrard, J. **1886**. 453; C. r. **102**. 1422). Weisse, quadratische Prismen mit aufgesetzter Pyramide, die das Licht polarisiren, isomorph mit Zinnstein und Rutil. SG. 5,7625 bei 17°.

Amorphe Zirkonerde bildet sich durch Verbrennung von Zr an der Luft oder in O (Berzelius), ferner beim Entwässern (Glühen)

von Zirkonerdehydraten oder beim Glühen von Zirkonerdesalzen flüchtiger oder zersetzlicher Säuren.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von ZrO_2, und somit aller andern Zr-Verbindungen, sowie auch des metallischen Zr dient immer der Zirkon. 1. Zur Aufschliessung des Zirkon verwandten Klaproth und Berzelius schmelzendes KOH oder NaOH (auf 1 Thl. Zirkon 4 bis 5 Thle. KOH), ebenso verfuhren Berthier, Dubois und Silveira, Melliss; oder man schmilzt Zirkon zunächst mit 3 Thln. K_2CO_3 in einem Pt-Tiegel unter gelindem Glühen und legt in die Masse, so dass der Tiegel nicht davon berührt wird, Stücke von NaOH, welche schmelzen und in die poröse Masse eindringen, worauf noch ¾stündiges Erhitzen bis nahe zur Weissglut erforderlich ist (Berzelius). Berthier schmilzt 1 Thl. Zirkon und 2 Thle. NaOH zunächst im Ag-Tiegel und setzt die Schmelze hierauf in einem Kohlentiegel der Weissglühhitze aus. Auch durch Schmelzen mit 2,4 Thln. PbO oder mit Quarz und Marmor (1 Thl. Zirkon, 3,3 Thle. Quarz, 11,1 Thle. Marmor) im Kohlentiegel lässt sich Zirkon aufschliessen (Berthier). In letzterem Falle wird vorhandenes Fe reduzirt und als Regulus abgesondert (Berthier). Wöhler schliesst durch Schmelzen mit 4 Thln. Na_2CO_3 auf. Henneberg setzt den 4 Thln. Na_2CO_3 noch 0,5 Thle. KNO_3 zu. Die mit kohlensauren oder Aetzalkalien aufgeschlossene Schmelze wird gepulvert und mit viel kaltem H_2O behandelt, wodurch kieselsaures Alkali in Lsg. geht und ein kryst. Rückstand von Zirkonerdenatron (-kali) (nach Wöhler, Gibbs u. A. auch SiO_2 enthaltend) hinterbleibt. Derselbe wird durch Digestion mit HCl zersetzt, gelöst, die Lsg. verdampft und der Rückstand mit HCl-haltigem H_2O aufgenommen, eventuell (von SiO_2) filtr. (Dubois und Silveira, A. ch. **14**. 111; Wöhler). Es kann auch aus der neutralen, stark verd. salzsauren Lsg. ZrO_2 als basisches Zirkoniumchlorid durch ¼stündiges Kochen Fe-frei gefällt und der Niederschlag durch Glühen oder Zersetzen mit Alkali in ZrO_2 verwandelt werden, oder man sättigt die neutrale salzsaure Lsg. mit K_2SO_4, wäscht die gefällte basisch schwefelsaure Zirkonerde mit einer ges. Lsg. von K_2SO_4 und zersetzt sie durch KOH (Berzelius). Chevreul formte aus dem kryst. Rückstand mit Hülfe von konz. HCl einen Teig und behandelte diesen mit konz. HCl, solange das Abfliessende sich mit NH_4SH noch färbte, wobei Zirkoniumoxychlorid ungelöst bleibt. Doch geht nach Berzelius ein Theil desselben mit dem Fe in Lsg. Zur Reinigung von ZrO_2 von Fe löst Berzelius den Niederschlag mit Weinsäure, neutralisirt mit NH_3 und fällt Fe durch NH_4SH. Aus dem Filtr. wird ZrO_2 durch Abdampfen und Glühen bei Luftzutritt erhalten (Berzelius). Zur Entfernung von Fe digeriren Dubois und Silveira, Wöhler den durch NH_3 erzeugten Niederschlag (ZrO_2) mit Oxalsäure, welche Fe_2O_3 löst und oxalsaures Zr wenigstens zum Theil (solange Oxalsäure nicht in grösserem Ueberschuss vorhanden ist, siehe unten) ungelöst lässt. Berthier löst den Niederschlag (ZrO_2) in HCl, sättigt mit H_2S und fällt das Filtr. mit NH_3. Wird das erzeugte Gemenge von FeS und Zirkonerdehydrat mit wässeriger SO_2 behandelt, so löst sich Fe zugleich mit wenig ZrO_2, welche beim Kochen vollständig niederfällt. Einfacher übergiesst man das durch NH_3 gefällte Gemenge von Fe_2O_3 und Zirkonerdehydrat mit

NH_4SH, dekantirt nach einiger Zeit die Flüss. und übergiesst den schwarzen Niederschlag mit wässeriger SO_2, welche die Zirkonerde farblos zurücklässt (Wöhler). — 2. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Zirkon ist die Wahl des Schmelztiegels wichtig. Pt-Tiegel und Thongefässe lassen sich nicht anwenden. Zweckmässig verwendet man Tiegel aus Kohle (hergestellt durch Glühen von Kokspulver mit Zucker in eisernen Formen). Die Kohlentiegel werden in grössere hessische Tiegel gesetzt und die Zwischenräume mit Kokspulver ausgefüllt. Die Zirkone werden im eisernen Mörser zu feinem Pulver zerstossen, gebeutelt, mit 3 Thln. trockenem Na_2CO_3 gemischt und im gut ziehenden Windofen sehr hoch erh. Man pulverisirt nach dem Erkalten die Schmelze zusammen mit dem Kohlentiegel (der viel Schmelze eingesogen enthält) und kocht solange mit H_2O aus, als Na_2SiO_3 in Lsg. geht. Ungelöst bleibt Zirkonerdenatron (wenig angreifbar durch HCl). Dies wird durch Eindampfen mit H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), bis die überschüssige Säure anfängt zu verdampfen, zersetzt. Die saure Masse wird mit H_2O verd., filtr., die klare Lsg. von $ZrSO_4$ durch überschüssiges NaOH gefällt und Zirkonerdehydrat noch in feuchtem Zustande in HCl gelöst. Diese unreine salzsaure Zirkonerde vermischt man mit so viel H_2O, dass 100 Thle. Flüss. 1 Thl. ZrO_2 enthalten, setzt zu dieser Lsg. auf 1 Thl. ZrO_2 4 Thle. kryst. Natriumhyposulfit und kocht auf. Hierbei fällt alles ZrO_2 als unterschwefligsaures Zirkonium, während Fe in Lsg. bleibt. Ersteres wird mit H_2O gewaschen (solange Fe anwesend), noch feucht vom Filter genommen und durch erw., verd. HCl zersetzt. Unter Entwickelung von SO_2 scheidet sich viel S ab, durch Erwärmen wird die Flüss. geklärt und filtr. Die so erhaltene reine Lsg. von $ZrCl_4$ kann zur Darstellung von Zr-Verbindungen verwandt werden. Zur Abscheidung von ZrO_2 wird sie durch die berechnete Menge von Ammoniumoxalat gefällt und aus dem ausgewaschenen Niederschlag durch Glühen reines ZrO_2 erhalten (R. Hermann, J. **1866**. 189; J. pr. **97**. 330; B. J. **25**. 147; J. pr. **31**. 75). — 3. Im Anschluss an die Versuche H. Rose's (J. **1859**. 676; P. A. **108**. 20) zur Aufschliessung der Silikate versuchte Potyka (J. **1859**. 677) die Einwirkung von Fluorwasserstofffluorammonium auf Zirkon; die Aufschliessung ist jedoch hierbei sehr unvollständig, wenn nicht der Zirkon auf das Feinste gepulvert und geschlämmt ist. Marignac benutzt daher statt dessen Fluorwasserstofffluorkalium mit Erfolg. Gröblich gepulverter Zirkon wird durch Behandeln mit HCl von etwa anhängendem Fe befreit und mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Fluorwasserstofffluorkalium in einer geräumigen Pt-Schale erh. Nachdem zuerst wässerige Schmelzung unter starkem Aufblähen erfolgt und die Masse trocken und hart geworden ist, wird sie in einem grossen Pt-Tiegel 10 bis 15 Min. lang im Rothglühen erhalten und, vollständig in Fluss gekommen, ausgegossen und gröblich gepulvert, mit HFl-haltigem H_2O gekocht. Die siedende Flüss. wird mit dem sich hierbei ausscheidenden K_2SiFl_6 auf ein Filter gegossen und der Filterrückstand mit siedendem H_2O gewaschen. Aus dem Filtr. kryst. beim Erkalten K_2ZrFl_6 fast vollständig aus (eine weitere kleine Menge erhält man noch durch weiteres Eindampfen). K_2ZrFl_6 wird durch Umkrystallisiren aus heissem H_2O ganz rein erhalten. Durch Zersetzen dieses Salzes mit H_2SO_4, heftiges Glühen und Auswaschen des K_2SO_4 mit siedendem H_2O erhält

man reines ZrO_2 (Marignac, J. 1860. 134; C. r. 50. 952; A. ch. [3] 60. 257). Die Ueberführung des Sulfates (Marignac) in Oxyd durch Glühen gelingt bei grösseren Quantitäten schwer vollständig. Auch ist das Produkt nicht leicht frei von K zu erhalten und kann ferner erst durch langes Schmelzen mit Kaliumbisulfat lösl. gemacht werden. Hornberger fällt daher die schwefelsaure Lsg. von ZrO_2 (Marignac) in der Kälte mit NH_3 zunächst nicht bis zum Niederfallen des Zirkonerdehydrats, sondern nur bis zur annähernden Neutralisation, um Erwärmung zu vermeiden, da sonst das Zirkonerdehydrat schwer lösl. wird. Nach dem völligen Erkalten wird dann mit NH_3 gefällt. Um das Hydrat vollständig rein zu erhalten, bringt man dasselbe, da es wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit sich schlecht auswaschen lässt, in wenig verd. HCl, worin es llösl. ist, verd. mit viel H_2O, fällt, wenn nöthig, wie oben mit NH_3 und wäscht mit H_2O (Hornberger, A. 181. 232; J. 1876. 240). (Ueber die Darstellung von reinem ZrO_2 vergl. auch Bailey, Ch. C. 1889. [2] 311; Ch. N. 60. 6, 17, 32.) — 4. Zur Aufschliessung grösserer Mengen (5 kg amerikanischer Zirkone) schmilzt Franz das Mineral mit Kaliumbisulfat. Nach wiederholtem Auslaugen der gepulverten Schmelze mit etwas H_2SO_4 enthaltendem kochendem H_2O bleibt sehr reine basisch schwefelsaure ZrO_2 im Rückstand. Dieselbe wird in kleinen Portionen in schmelzendes NaOH eingetragen, die Schmelze mit kaltem H_2O gewaschen und das rückständige, mit NaOH verunreinigte ZrO_2 in heisser konz. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. verd., filtr., mit NH_3 gefällt (Franz, J. 1870. 329; B. 3. 58). Zur Befreiung des ZrO_2 von Al_2O_3 und Fe_2O_3 wird dasselbe, feingerieben, mit der vier- bis fünffachen Menge Na_2CO_3 im Pt-Tiegel 1/2 Stunde zur Weissglut erh. und die geschmolzene Masse mit HCl übergossen. Der grösste Theil von ZrO_2 bleibt unlösl. zurück und kann durch Schmelzen mit Natriumbisulfat und Behandeln der Masse mit H_2O aus dieser Lsg. durch NH_3 (als Hydrat) niedergeschlagen werden (Berlin, J. pr. 58. 145). Die Reinigung des ZrO_2 von Fe kann auch durch Kochen der Lsg. in H_2SO_4 mit unterschwefligsaurem Natron vorgenommen werden (A. Stromeyer, A. 113. 127). Trennung von ZrO_2 und TiO_2 Pisani (J. 1864. 705; C. r. 59. 298; J. pr. 97. 118), Hermann (J. pr. 97. 338), Streit und Franz (J. 1869. 915; J. pr. 108. 65). — 5. Zur Darstellung von ZrO_2 aus Eudialith (der in reinem Zustand 14,5 ZrO_2 enthält) kann auch das unreine Mineral mit Vortheil verwendet werden. Man erh. wallnussgrosse Stücke zum Rothglühen, aber nicht zum Schmelzen, pulvert fein, rührt mit HCl an, wobei SiO_2 gelatinirt, trocknet ein, kocht mit H_2O und filtr. Der Rückstand (SiO_2 und 1/3 ZrO_2) wird mit 1 Vol. konz. H_2SO_4 angerührt und nach mehreren Stunden mit H_2O verd., wobei alles ZrO_2 in Lsg. geht. Es wird von SiO_2 filtr. und ZrO_2 im Filtr. durch NH_3 ausgeschieden. Das ursprüngliche Filtr. (zwei Drittel des ZrO_2 und der Basen) wird ebenfalls mit NH_3 gefällt, der Niederschlag filtr., gewaschen und in der eben ausreichenden Menge 10%iger HCl gelöst. Aus der kochenden Lsg. wird ZrO_2 durch konz. Lsg. von Natriumthiosulfat gefällt. Um den Niederschlag vom mitgefällten S zu befreien, wird er in warmer HCl gelöst, die Lsg. vom S filtr. und das Filtr. mit NH_3 gefällt (Rördam, Ch. C. 1889. 533).

Eigenschaften. Weisses, unschmelzbares, sehr hartes Pulver, ritzt Glas. SG. 4,30 (Berzelius), 4,90 (Berlin), 5,50 (Sjögren), 5,45 (Hermann, J. pr. **97.** 321). ZrO_2 mit geringerem SG. als 5,45 ist als unrein zu betrachten (Hermann).

Spez. Wärme 0,1076 (Nilson und Pettersson, J. **1880.** 237; B. **1880.** 1459; C. r. **91.** 232). Leuchtet in der Glühhitze (Berzelius). ZrO_2 ist diamagnetisch (K. Ångström, J. **1880.** 338), wird durch Glühen mit C im Cl-Strom in $ZrCl_4$ verwandelt.

Verwendung. Seiner Leuchtkraft wegen statt des Kalkblockes in der Knallgasbeleuchtung zuerst von Caron (J. **1868.** 978; C. r. **66.** 850; D. **189.** 113) angewendet (vergl. auch Tessié du Mothay, D. **191.** 252). ZrO_2 in Form von Scheibchen gibt in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme ein ruhiges, weisses Licht, welches bei gleichem Gaskonsum gegenüber einem Schwalbenschwanzbrenner das 50fache Licht besitzt. Das Spectrum desselben ist kontinuirlich, die Fraunhofer'schen Linien A bis H umfassend und keine Spur einer Spectrallinie aufweisend (Linnemann, J. **1885.** [2] 2167; M. **6.** 899). Ueber einen vereinfachten Linnemann'schen Knallgasbrenner und die Herstellung von Zirkonstiften vergl. Drossbach (Ch. C. **1891.** [1] 772; Ch. Z. **15.** 328).

ZrO_2 vereinigt sich mit La_2O_3, Y_2O_3 und anderen seltenen Erden beim Zusammenglühen zu Körpern, die ein grosses Lichtemissionsvermögen und eine hohe Widerstandsfähigkeit beim Glühen in einer nicht leuchtenden Flamme haben, so dass man solche als Glühkörper in Gasflammen gebrauchen kann (C. Auer v. Welsbach, J. **1887.** [2] 2670; B. **1887.** 406 [Patent]; Beschreibung der Patente von Auer v. Welsbach in Ch. N. **55.** 192).

Zirkoniumtrioxyd ZrO_3 bildet sich bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Zirkoniumhydrat. Eine Lsg. von Zirkoniumsulfat wird mit H_2O_2 versetzt und mit NH_3 gefällt. Gallertartiger Niederschlag, der über H_2SO_4 getrocknet wird (Cleve, J. **1885.** 491; Bl. [2] **43.** 53). Nach Piccini (J. **1887.** [1] 550) reagirt H_2O_2 auf Zirkoniumsulfat nicht.

Zirkoniumpentoxyd Zr_2O_5 wird durch H_2O_2 aus einer Lsg. von Zirkoniumsulfat oder -acetat erhalten (Bailey, J. **1886.** [2] 1941; A. **232.** 352).

Zirkonerdehydrate.

Von den beiden möglichen Hydraten der Zirkonsäure $Zr(OH)_4$ und $ZrO(OH)_2$ ist nur das letztere bekannt, ferner existiren mehrere Pyrohydrate, deren H_2O-Gehalt zwischen diesem und dem Anhydrid liegt.

Metazirkonsäure. $ZrO(OH)_2$ bildet sich als weisser, voluminöser, fast gallertartiger Niederschlag beim Fällen einer Zirkonerdehydratlsg. mit NH_3 (vergl. auch unter Darstellung von Zirkonerde); verliert beim Erhitzen unter Erglimmen H_2O unter Bildung von H_2O-ärmeren Säuren mit schwankendem H_2O-Gehalte. Das kalt gefällte Hydrat ist in Säuren lösl., das heiss gefällte unlösl., es ist also koagulirt, doch lösl. in konz. Säuren. Die Zusammensetzung ist immer dieselbe. Das bis zum Glühen erh. löst sich in HFl schwierig, in konz. H_2SO_4 nur, wenn man es fein gepulvert mit einem Gemisch von 2 Thln. H_2SO_4 und

1 Thl. H_2O bis zum Verdampfen des H_2O in der überschüssigen H_2SO_4 erh.; in andern Säuren unlösl. Löst sich als solches in 5000 Thln. H_2O und bläut Lackmuspapier. ZrO_2-Lsg. (1 Thl. auf 5000 Thle. H_2O) färbt Curcumapapier noch deutlich orangegelb (G. J. Bruch, J. **1854**. 729; J. pr. **62**. 7), lösl. in H_2SO_4. Die H_2SO_4-Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$ nicht gefällt, aus HCl-Lsg. erhält man einen weissen, durchscheinenden Niederschlag. Oxalsaures Ammon fällt beide Salze (R. Hermann, J. **1865**. 709; J. pr. **95**. 127). Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natron oder saurem schwefelsaurem Ammoniak oder mit Fluorwasserstoffkalium werden lösl. Salze erhalten (H. Rose, Vauquelin, Davy, Marignac, Paykull, J. **1873**. 263), Hermann, Hornberger).

Zirkonsäuresalze.

Zirkoniate.

$ZrO(OH)_2$ ist in ähnlicher Weise wie $SiO(OH)_2$ und $TiO(OH)_2$ eine Metasäure; von ihr leiten sich die zirkonsauren Salze ab.

Kaliumzirkoniat und **Natriumzirkoniat** bilden sich beim Schmelzen von ZrO_2 mit KOH oder NaOH oder K_2CO_3 und Na_2CO_3. Beim Behandeln der Schmelze mit H_2O werden jedoch diese Salze zersetzt und es hinterbleibt ein unlösl., alkaliarmer Rückstand (Berzelius l. c.; Hermann l. c.; A. Knop, A. **159**. 44; Hiortdahl, J. **1865**. 184; C. r. **61**. 175, 213; A. **137**. 34, 236; Scheerer, B. J. **24**. 106; P. A. **59**. 481).

Lithiumzirkoniat Li_2ZrO_3. Durch Erhitzen von ZrO_2 oder eines Zirkonminerales mit LiCl hinterbleibt eine Schmelze, welche mit H_2O behandelt abgeplattete Prismen von Li_2ZrO_3 hinterlässt. Schwer umkrystallisirbar, leicht zersetzlich durch Säuren (Ouvrard, Ch. C. **1891**. [2] 248; C. r. **112**. 1444).

Calciumzirkoniat. Erh. man Zirkon oder ein Gemenge von ZrO_2 und SiO_2 mit überschüssigem $CaCl_2$ zur Hellrothglut (5 bis 6 Stunden), so hinterbleibt nach dem Auswaschen mit verd. HCl Calciumzirkoniat als glänzendes Krystallpulver und anscheinend als saures Salz (Hiortdahl, J. **1865**. 184; C. r. **61**. 175, 213; A. **137**. 34, 236). Bei Weissglut entsteht Calciumzirkoniumsilikat (Ouvrard, Ch. C. **1891**. [2] 415; C. r. **113**. 80).

Magnesiumzirkoniat bildet sich beim raschen Erhitzen eines Gemenges von SiO_2 und ZrO_2 mit NaCl bei Anwesenheit von Salmiak zur Weissglut im Pt-Tiegel neben Periklas. Rhombische Kryst. (Hiortdahl, J. **1865**. 184; C. r. **61**. 213; A. **137**. 34, 236).

Kupferzirkoniat. Bei der Fällung eines mit CuO gemischten ZrO_2-Salzes durch überschüssiges NH_3 reisst ZrO_2 CuO nieder, welches nicht durch NH_3 ausziehbar ist, und bildet damit einen himmelblauen, nach dem Glühen smaragdgrünen Niederschlag. In noch feuchtem Zustande tritt er an $(NH_4)_2CO_3$ einen Theil CuO ab, lässt sich aber nicht völlig entfärben. Oxal- oder Essigsäure vermögen CuO nicht abzuscheiden (Berthier, A. ch. **59**. 195).

Säurederivate (komplexe Säuren) der Zirkonsäure.

Wie die Titansäure bildet auch die Zirkonsäure Verbindungen mit Säuren, in denen das Zr die Rolle einer Basis spielt. Diese Verbindungen geben jedoch mit starken Basen wiederum Salz, so dass man sie ebenso gut, wie als Zr-Salze, als komplexe Zirkonsäuren auffassen kann. Während unter den Verbindungen von Basen mit ZrO_2 (Zirkoniaten) Orthosalze nicht bekannt sind, sind die neutralen Orthoverbindungen der Zirkonsäure mit Säuren dargestellt.

Zirkoniumsulfate. $\mathbf{Zr(SO_4)_2}$ bildet sich beim Auflösen von Zirkonerde oder Zirkonerdehydrat in H_2SO_4, Eindampfen und Erhitzen bis zur Rothglut. Weisse, in H_2O lösl. Masse, die sich bei starkem Glühen in ZrO_2 zersetzt. Aus der wässerigen schwefelsauren Lsg. kryst. das Salz

$\mathbf{Zr(SO_4)_2.4H_2O}$, welches beim Erhitzen in seinem Krystallwasser schmilzt und sich dann wie Alaun aufbläht (Berzelius l. c.; Paykull, J. **1873**. 263; **1879**. 241; l. c.; H. Rose, J. **1851**. 302; P. A. **83**. 143; Hermann l. c.; Mats Weibull, J. **1887**. [1] 553; B. **1887**. 1394).

Basische Zirkoniumsulfate von der Zusammensetzung $nZrO_2.mSO_4$ ($n>m$) bilden sich beim Fällen einer Zirkoniumsulfatlsg. mit Alk. oder beim Sättigen einer Zirkoniumsulfatlsg. mit Zirkonerdehydrat und Verdampfen zur Trockne (Berzelius, Paykull, J. **1879**. 241; l. c.). Es sind folgende basische Sulfate erhalten worden:

$\mathbf{3ZrO_2.SO_3}$. Man fällt neutrales $Zr(SO_4)_2$ aus seiner wässerigen Lsg. mit Weingeist und wäscht den Niederschlag mit Weingeist und dann mit viel H_2O. Das Salz bildet sich ferner beim Verdünnen der Lsg. von ZrO_2SO_3 mit viel H_2O (Berzelius, Paykull). Weisse Flocken, unlösl. in H_2O, lösl. in HCl.

$\mathbf{7ZrO_2.6SO_3}$ ist der aus der konz. Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ durch Weingeist gefällte Niederschlag (Endemann, J. pr. [2] **11**. 219; J. **1875**. 219).

Metazirkonsäuresulfat ZrO_2SO_3 oder $ZrO.SO_4$. Man sättigt die konz. Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ mit $ZrO(OH)_2$ und verdampft zur Trockne. Gummiartige Substanz, welche zu einer weissen Masse austrocknet. Bläht sich beim Erhitzen unter Verlust an H_2O auf, zersetzt sich bei Weissglut in ZrO_2, löst sich in wenig H_2O. Viel H_2O bildet $3ZrO_2,2SO_3$ und $Zr(SO_4)_2$ (Berzelius).

Saure Zirkoniumsulfate von der Zusammensetzung $nZrO_2.mSO_4$ ($n<m$) werden als krystallwasserhaltige, llösl. Salze erhalten aus der Lsg. von $ZrO(OH)_2$ in $Zr(SO_4)_2$ durch Krystallisation, während in der Mutterlauge die basischen Salze zurückbleiben. Es sind bekannt:

$\mathbf{3ZrO_2.4SO_4.15H_2O}$, traubenförmige Aggregate (Paykull).

$\mathbf{6ZrO_2.7SO_3.19H_2O}$ (Paykull).

Kaliumzirkoniumsulfate bilden sich beim Zusammenschmelzen von saurem schwefelsaurem Kali mit Zirkonerde und nachherigem Auslaugen mit H_2O, wobei diese Verbindungen zurückbleiben (Berzelius l. c.; Franz, J. **1870**. 329; B. 3. 58; Warren, J. **1857**. 158; P. A. **102**. 449), ferner durch Fällen der Lsg. eines Zirkonerdesalzes mittelst überschüssiger konz. K_2SO_4-Lsg. als kryst. Niederschlag (Berzelius,

Hermann, Warren, J. **1857**. 158; P. A. **102**. 449). Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind von sehr wechselnder Zusammensetzung.

Zirkoniumselenite. Fällt man wässeriges Zirkonoxychlorid mit Na_2SeO_3, so entsteht ein

Basisches Zirkoniumselenit $4ZrO_2.3SeO_2.18H_2O$ als weisser, schleimiger Niederschlag (Berzelius l. c.; Nilson, Research on the salts of selenious acid. Upsala 1875). Digerirt man dasselbe mit Selenigsäureanhydrid und H_2O längere Zeit bei 60°, so bildet sich

Neutrales Zirkoniumselenit $Zr(SeO_3)_2$ oder $Zr(SeO_3)_2.H_2O$ in schiefen, abgeschnittenen, vierseitigen, mikroskopischen Säulen (Nilson l. c.).

Zirkoniumseleniate erhält man beim Auflösen des gallertartigen Zirkonhydrates in Selensäurelsg. (A. Ditte, J. **1887**. [1] 547; C. r. **104**. 172).

Zirkoniumnitrat, Zirkonsäuresalpetersäure. Beim Abdampfen der Lsg. von $ZrO(OH)_2$ in HNO_3 bildet sich ein gelbes Gummi, das in der Hitze HNO_3 verliert. Wird nicht über 100° erh., so ist die Masse wieder in H_2O lösl. Die Lsg. nimmt weiteres $ZrO(OH)_2$ auf.

Orthozirkonsäuresalpetersäure $ZrO_2.2N_2O_5.5H_2O$ oder $Zr(ONO_2)_4.5H_2O$ bildet sich beim Verdunsten der sauren Lsg. von $ZrO(OH)_2$ in HNO_3. Zerfliessliche Krystallmasse, nach Hermann H_2O-frei, nach Paykull von obiger Zusammensetzung.

Basische Zirkonsäurenitrate. Es sind folgende bekannt:

$\mathbf{3ZrO_2.2N_2O_5}$ bleibt als rissiges Gummi zurück beim wiederholten Abdampfen der Lsg. des vorigen neutralen Salzes.

Metazirkonsäuresalpetersäure $ZrO_2.N_2O_5$ oder $ZrO(ONO_2)_2$ bildet sich aus $Zr(ONO_2)_4$ beim Trocknen bei 100°. Schwammige Masse, llösl. in H_2O und Weingeist (Hermann, Paykull).

Zirkoniumphosphate, Zirkonsäurephosphorsäuren. $\mathbf{5ZrO_2.4P_2O_5.8H_2O}$ bildet sich durch Fällung von Zirkonerdesalzen mittelst Phosphorsäure oder phosphorsauren Alkalien. Schleimiger, durchscheinender Niederschlag, der zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet (Hermann l. c.; Paykull, J. **1873**. 263).

$\mathbf{ZrO_2.P_2O_5}$, Kryst., welche sich beim Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit Zirkonerde bilden (A. Knop, A. **159**. 36).

$\mathbf{2ZrO_2.P_2O_5}$, Kryst., welche sich durch Zusammenschmelzen von Orthophosphorsäure mit Zirkonerdehydrat bilden (Hautefeuille und J. Margottet, J. **1886**. 446; C. r. **102**. 1017).

Kaliumzirkoniumphosphate. $\mathbf{K_2O.4ZrO_2.3P_2O_5}$ bildet sich beim Auflösen von Zirkon, amorphem Zirkoniumphosphat oder $ZrCl_4$ in schmelzendem Kaliummetaphosphat und langsamem Erkaltenlassen der Schmelze. Nach dem Auslaugen derselben mit H_2O hinterbleibt diese Verbindung. Rhomboëdrische Kryst., wahrscheinlich hexagonal. SG. 3,18 bei 12°, unlösl. in Säuren und Königswasser (L. Troost und Ouvrard, J. **1886**. 453; C. r. **102**. 1422).

$\mathbf{K_2O.ZrO_2.P_2O_5}$ bildet sich analog der vorigen Verbindung, jedoch bei Anwendung von schmelzendem Kaliumpyrophosphat oder Kaliumorthophosphat. Farblose, hexagonale Blättchen vom SG. 3,076 bei 7°, unlösl. in H_2O, HNO_3, HCl, Königswasser, lösl. in heisser konz. H_2SO_4 (L. Troost und Ouvrard l. c.).

Natriumzirkoniumphosphate. $\mathbf{Na_2O.4ZrO_2.3P_2O_5}$ bildet sich analog den K-Verbindungen durch Sättigen von geschmolzenem Natriummetaphosphat mit Zirkonerde, Zirkoniumphosphat oder $ZrCl_4$ und nachheriges Auslaugen mit H_2O. Kleine, in Säuren unlösl. Rhomboëder vom SG. 3,1 bei 12° (L. Troost und L. Ouvrard, J. **1887.** [1] 554; B. **20.** 534c; C. r. **105.** 30).

$\mathbf{6Na_2O.3ZrO_2.4P_2O_5}$ bildet sich bei Anwendung von Natriumpyrophosphat der vorigen Verbindung analog. Hexagonale Blättchen vom SG. 2,88 bei 14° (L. Troost und L. Ouvrard l. c.).

$\mathbf{4Na_2O.ZrO_2.2P_2O_5}$, hexagonale Prismen vom SG. 2,43 bei 14° (L. Troost und L. Ouvrard l. c.).

Zirkoniumarseniat, Zirkonsäurearsensäure $2(2ZrO_2.As_2O_5) + 5H_2O$ (Paykull, J. **1873.** 263).

Zirkoniumkarbonat $3ZrO_2.CO_2.6H_2O$ bildet sich durch Fällung von Zirkonerdesalzen mittelst kohlensaurer Alkalien (Hermann, J. pr. **31.** 83). Weisser, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen weisse, zusammenhängende Stücke bildet (vergl. auch Klaproth, Vauquelin, Paykull, Berlin l. c.).

Zirkoniumrhodanid $Zr(CNS)_4$;

Zirkoniumrhodanür $Zr(CNS)_2$;

Zirkoniumferrocyanid $Zr_3Fe_2(CN)_{12}$;

Zirkoniumtartrat $ZrOC_4H_4O_6$ (vergl. R. Hornberger, J. **1876.** 240; A. **181.** 232).

Zirkoniumsilikat, Zirkonsäurekieselsäure, Zirkon. $ZrO_2.SiO_2$; ZrO_4Si; MG. 182,54; 100 Thle. enthalten 49,52 Zr, 15,50 Si, 34,97 O, oder 67,01 ZrO_2, 32,99 SiO_2.

Vorkommen. Findet sich natürlich als Zirkon und Hyacinth. Kommt gewöhnlich in rundum ausgebildeten Kryst. als zufälliger Gemengtheil in Silikatgesteinen, bisweilen auch im begleitenden, körnigen Kalk vor, der braune häufig im Syenit in Norwegen, wo man bis 17 cm lange Kryst. fand, im Syenit von Miask, im Basalt des Siebengebirges, ferner hie und da im Granit und krystallinischen Schiefer, hier auch in mikroskopisch kleinen Kryst.; auf sekundärer Lagerstätte im Sand, in Kryst. und Geschieben mit Spinell und Korund auf Ceylon, mit anderen Mineralien im Riesengebirge, an der Tyrrhenischen Küste etc. Die orangegelben und rothen Varietäten werden auch Hyacinth genannt, diese und schönfarbige überhaupt finden als Edelsteine Verwendung. Findet sich im Granitsand von Andlau und von Barr in den Vogesen, sowie im Sande der Mosel in der Gegend von Metz (A. Daubrée, J. **1851.** 768), ferner in bis zu 1 Zoll langen, halbzolldicken, bräunlichrothen Kryst. in Menge zu Grenville, Kanada (Th. S. Hunt, J. **1851.** 768), in Serro de Frio, Brasilen, SG. 4,41 bis 4,47 (Friedel, J. **1856.** 844), endlich im Pfitschthal, Tyrol (G. vom Rath, J. **1859.** 779). Vorkommen in Russland (Ural, Tunkinskisches Gebirge und Gouvernement Tomsk) Kokscharow (J. **1860.** 756). Mikroskopische Zwillingskryst. in dem Hornblendeglimmer und Kalkglimmerschiefer des Gotthardtunnels (O. Meyer, J. **1878.** 1214; J. Min. **1878.** 410; E. Hussak, J. **1878.** 1214; O. Meyer, J. **1878.** 1214; Z. geol. Ges. **30.** 352). Findet sich als Gemengtheil in Glimmer- und Hornblendegesteinen des Spessarts (F. Sandberger, J. **1879.** 1188;

J. Min. **1879**. 368), in Point de Gal, Ceylon (G. Grattarola, J. **1880**. 1411; Z. Kryst. **4**. 398), in einem Gang im Eklogit von Waldheim, Sachsen (Credner, J. **1875**. 1229; Z. geol. Ges. **27**. 202). Zirkon bildet einen weit verbreiteten accessorischen Gemengtheil in schwedischem Felsitporphyr, Eurit, Helleflinta, Gneiss, besonders der schwedischen Granite, ferner auch der Granite in der Schweiz, in Sachsen, Tyrol und Nordamerika (Törnebohm, J. **1877**. 1275; J. Min. **1877**. 97), findet sich in El Paso County, Colorado, in einem grauen Quarze (G. A. König, J. **1877**. 1317; Z. Kryst. **1**. 423; W. Cross und W. F. Hillebrand, J. **1882**. 1543). Kleine weisse oder röthlichweisse Kryst., finden sich in dem Hypersthenit im Radauthal bei Harzburg (G. Rose, J. **1870**. 1277), zu Mudgee, Neu-Südwales (SG. 4,704, nach dem Glühen, wobei Entfärbung eintrat, 4,699) (A. H. Church, J. **1871**. 1141; Ch. N. **23**. 78); als mikroskopischer Bestandtheil in den sächsischen Granuliten, dem sächsischen Glimmerschiefer, den nordamerikanischen Gneissen und kryst. Schiefern, sowie in den Eklogiten des Fichtelgebirges (F. Zirkel, J. **1875**. 1205; J. Min. **1875**. 628). Findet sich bei Pikespeak (W. Cross und W. F. Hillebrand, J. **1884**. 1922; J. Min. Ref. **2**. 312). 1 cbm des Granits von Nadelwitz bei Bautzen enthält eine Zirkonmenge, die einen Würfel von 73 bis 83 mm Seitenlänge darstellen würde (A. Stelzner, J. **1884**. 2005). Er ist ein wesentlicher Gemengtheil des Gesteines von Beucha bei Leipzig, welches deshalb als Zirkonpyroxengranitporphyr bezeichnet werden kann (Chrustschoff, J. **1884**. 2011), kommt in den älteren Quarz führenden Gesteinen vor (H. Rosenbusch, J. **1882**. 1527; Z. Kryst. **6**. 283), findet sich als mikroskopischer Bestandtheil der Ganggesteine von Nil-St.-Vincent, Belgien (A. Rénard, J. **1883**. 1839), der Gneisse uud des Granits (F. Sandberger, J. **1884**. 1915) und tritt in sekundären Gesteinen, z. B. Bundsandstein des Schwarzwaldes, Lettenkohlen-, Schilf- und Stubensandstein Frankens und in den diluvialen und alluvialen Sanden des Mainthales auf (F. Sandberger, J. **1884**. 1915). Er findet sich als accessorischer Bestandtheil in Gneissen, Graniten, Granitporphyren, Trachyten vom Siebengebirge, in dem Basalt von Mexiko, dem Sanidinit vom Laacher See, der Grauwacke von Beucha, Sachsen (Chrustschoff, J. **1886**. 2240), wird in Caldas Minas Geraes in dem Flusssand des Rio Verdinho gefunden (Peter August von Sachsen-Coburg, Ch. C. **1889**. [2] 1068) und kommt in bis zu 408 g schweren Kryst. vom SG. 4,552 in Renfrew, Kanada (Fletcher, J. **1881**. 1361; Z. Kryst. **6**. 80) vor. Zirkonzwillinge finden sich bei Eganville, Renfrew County, Kanada (A. E. Foote, J. **1882**. 1527) vor. Er findet sich ferner im Euphotid von Figline, Prato, und in mehreren Granitgängen der Insel Elba (A. Corsi, J. **1882**. 1557; Z. Kryst. **6**. 281), im Binnenthal (F. Pisani, Ch. C. **1889**. [1] 324), im Muschelkalk von Jena (E. Liebetrau, Ch. C. **1890**. [2] 601), im schwarzen Glimmerschiefer von Madagaskar (E. Jannettaz, Ch. C. **1891**. [1] 1085), in Flussgeschieben von Australien (A. Schmidt, Ch. C. **1891**. [1] 1087; Z. Kryst. **19**. 56), endlich auf den Pegmatitgängen, die die Cipoline von Itsatson, Dép. Basses-Pyrénées, durchsetzen (A. Lacroix, Ch. C. **1892**. [1] 405).

Künstliche Darstellung. Bildet sich und wird dargestellt durch Einwirkung von $SiFl_4$ auf Zirkonerde bei sehr hoher T. oder

durch Einwirkung von $ZrFl_4$ auf Quarz unter denselben Bedingungen (H. St. Claire-Deville und Caron, C. r. **46**. 754; A. ch. [4] 5. 117). Man erhält messbare Kryst. von Zirkon durch einmonatliches Erhitzen eines Gemenges von 11,88 g ZrO_2, 5,84 g SiO_2 mit 100 g zweifach molybdänsaurem Lithium im Pt-Tiegel auf 800° (Hautefeuille und Perry, Ch. C. **1889**. [1] 127; C. r. **107**. 1000). Man erhält Zirkon, wenn man gelatinöse Kieselsäure mit gelatinösem $ZrO(OH)_2$ und H_2O zwei Stunden auf Rothglut erh. Man benutzt hierzu einen Pt-Tiegel, der mit einem Au- und einem Pt-Deckel bedeckt und in die Höhlung eines Gussstahlblockes gestellt wird, die man mittelst einer gussstählernen Kappe und Schraube fest verschliesst. Kleine, wohlausgebildete kryst. messbare Kryst. bis zu 0,18 mm. SG. 4,4535. Zusammensetzung 67,17 ZrO_2, 32,84 SiO_2 (Chrustschoff, Ch. C. **1893**. [1] 123).

Tetragonale Kryst., öfters rundliche Körner, Härte 7,5, Bruch muschelig, SG. 4,4 bis 4,7. — Die Verschiedenheit rührt nicht her von abweichender Zusammensetzung. Nach dem Rothglühen ändert sich die Dichte (vergl. auch Henneberg, B. J. **27**. 245) um ein Zwölftel bis ein Sechzehntel ohne Aenderung des Gewichtes (A. Damour, J. **1864**. 833; C. r. **58**. 154). Die Veränderung des SG. tritt nicht bei allen Zirkonen ein (Church, Soc. [2] **2**. 386, 415). Viele Zirkone haben einen Glühverlust.

Spaltbarkeit und Wärmeleitungsaxen. Mittleres Verhältniss der Wärmeleitungsaxen 0,8; vorherrschende Spaltbarkeit prismatisch (E. Jannettaz, J. **1872**. 4; C. r. **75**. 1501).

Lineare Ausdehnung durch die Wärme von 0 bis 100° in der Richtung der Hauptaxe 0,0006264, in der Richtung der Nebenaxe 0,0001054 (Pfaff, J. **1858**. 6; P. A. **104**. 171). Zirkon aus Sibirien, gerades Prisma mit quadratischer Basis: $\alpha = 0{,}0000443$, $\alpha_1 = 0{,}0000233$; hieraus berechnet sich α linear 0,0000303 (Fizeau, J. **1868**. 48; C. r. **66**. 1005, 1072; P. A. **135**. 372).

Lichtbrechung.

	SG. 4,636 (Sénarmont)	SG. 4,210 (Descloizeaux)
Gewöhnlicher Strahl ω	1,92	1,85
Ausserordentlicher Strahl ε . . .	1,97	1,86

(A. Damour, J. **1864**. 833; C. r. **58**. 154).

Gefärbte Zirkone von Norwegen, Expailly u. a., nicht die von Nord-Carolina, phosphoresciren beim Erhitzen zum schwachen Rothglühen, auch werden manche Zirkone dabei farblos und durchsichtig (Damour, Chandler, Henneberg, J. pr. **38**. 508). Im fast vollständigen Vakuum phosphoresciren die Zirkone sehr schön bläulichgrün (W. Crookes, J. **1881**. 130; Proc. R. Soc. **32**. 206; A. ch. [5] **23**. 555; Ch. N. **43**. 237; C. r. **92**. 1281).

Absorptionsspectrum (Spectra anderer Elemente, Sn, Pb, Cu, Bi, Al, Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Ur, Er, K, Na, Li enthaltend) Linnemann (J. **1885**. 2271; Ch. N. **52**. 220, 233, 240).

Konstitution der zirkonhaltigen Silikate vergl. Blomstrand (Ch. C. **1889**. [1] 821; Z. Kryst. **15**. 83). Verhalten beim Schmelzen mit NaOH zum mikrochemischen Nachweis A. M. Lévy und L. Bourgois (J. **1882**. 1527; C. r. **94**. 812).

Analysen von Zirkonen.

	SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	MnO	H_2O	Rest	Glühverlust	SG.
1	33,43	65,97	—	—	—	—	—	0,70	—	—	4,2
2	34,07	63,50	2,02	—	—	—	—	0,50	—	—	4,595
3	33,7	67,3	Spur	—	—	—	—	—	—	—	4,602 bis 4,625
4	33,11	66,82	0,35	—	Spur	Spur	—	—	—	0,43	4,593
5	32,56	67,29	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4
6	33,90	64,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	32,87	64,25	2,04	—	—	—	—	—	—	—	—
8	32,53	64,05	2,85	—	—	—	—	—	—	—	—
9	33,05	66,71	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
10	33,86	64,25	1,08	—	—	—	—	—	—	—	—
11	33,61	64,40	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—
12	33,81	66,32	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
13	33,42	67,31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	33,39	67,33	—	—	—	—	—	—	—	—	4,6936
15	33,90	65,13	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4692 bei 12°
16	34,55	63,89	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5031 bei 11°
17	33,64	65,34	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4451 bei 12°
18	33,56	65,06	—	—	—	—	—	—	—	—	4,3883
19	33,70	65,30	0,67	—	—	—	—	0,41	—	—	4,56 bis 4,61 nach dem Glühen 4,67 bis 4,65
20	35,26	63,33	0,79	—	—	—	—	—	0,36	—	4,7
21	31,23	61,70	2,91	—	—	Spur	Spur	3,29	—	—	—
22	30,87	61,17	3,67	—	—	0,08	0,14	3,09	—	—	—
23	28,00	60,00	—	—	8,93	—	—	3,47	—	—	4,065
24	29,70	60,98	9,20	—	0,30	—	—	—	—	—	4,538 bei 12°
25	32,99	66,62	0,43	—	—	0,14	—	—	—	—	4,675
26	30,30	62,16	—	2,52	—	3,62	—	—	0,32	—	—
Theorie	32,99	67,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1 Brauner Zirkon aus der Nähe von Brevig (N. J. Berlin, J. **1853**. 795; P. A. **88**. 162); 2 brauner Zirkon aus der Umgegend von Reading, Pennsylvanien (C. W. Wetherill, J. **1853**. 795); 3 Zirkon von Grenville, Kanada (T. S. Hunt, J. **1851**. 768); 4 Zirkon der Insel Elba (A. Corsi, J. **1882**. 1527; Z. Kryst. **6**. 281); 5 Zirkon von den Ganggesteinen von Nil-St.-Vincent, Belgien (A. Rénard, J. **1883**. 1839); 6 Zirkon von Ceylon, farblos; 7 Zirkon von Ceylon, gelblich; 8 Zirkon von Norwegen, dunkelgelbbraun; 9 Zirkon von Ceylon, farblos; 10 Zirkon von Ceylon, farblos; 11 Zirkon von Norwegen, dunkelgelbbraun; 12 Zirkon von Ceylon, durchsichtig (6 bis 12 H. Cochran, J. **1872**. 1097; Ch. N. **25**. 305); 13 Australischer Zirkon (Schmidt, Ch. C. **1891**. [1] 1087; Z. Kryst. **19**. 56); 14 Australischer Zirkon (J. Loczka, Ch. C. **1892**. [2] 493); 15 Zirkon aus einem Gneissgeschiebe der Murg; 16 Zirkon aus dem Zirkon führenden Granitporphyr von Beucha in Sachsen; 17 Zirkon aus einem kaolinisirten Granitporphyr von Altenberg, Sachsen; 18 Zirkon aus einem Sanidinitauswürfling des Laacher Sees (15 bis 18 K. v. Chrustschoff, J. **1886**. [2] 2240); 19 brauner nordamerikanischer Zirkon von Buncomla County, Nordkarolina (Chandler, J. **1856**. 844); 20 hellbrauner Zirkon von Litchfield Maine, Nordamerika (Gibbs, J. **1847/48**. 1171; P. A. **71**. 559); 21 und 22 Malakon vom Schriftgranit von Chanteloupe, Haute Vienne (Damour, J. **1847/48**. 1171; A. ch. [3] **24**. 87); 23 Zirkon bis zu 6 mm Länge aus dem Amazonensteine von Pikes Peak, Colorado (G. A. König, J. **1877**. 1275; J. Min. **1877**. 203); 24 Zirkon aus Quarz oder Astrophyllit von El Paso-County, Colorado (G. A. König, J. **1877**. 1275; Z. Kryst. **1**. 432); 25 Zirkongeschiebe aus Neu-Südwales (A. Liversidge, J. **1884**. 1915; Z. Kryst. **8**. 92); 26 Zirkon von Point de Gal, Ceylon (G. Grattarola, J. **1880**. 1411; Z. Kryst. **4**. 398).

Kaliumzirkoniumsilikat $K_2O.ZrO_2.2SiO_2$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von Zirkonerde mit KOH im Ag-Tiegel und hinterbleibt beim Auslaugen der Masse mit H_2O (Chevreul l. c.; Berthier, A. ch. 59. 193), bildet sich ferner beim Zusammenschmelzen von Zirkon mit K_2CO_3 im Pt-Tiegel und Auslaugen der Masse mit H_2O (Melliss, J. 1870. 328; l. c.). Kryst. Pulver vom SG. 2,79, zersetzlich in HCl.

$K_2O.ZrO_2.SiO_2$ bildet sich, wenn feingepulvertes Zirkonmineral mit der vierfachen Menge K_2CO_3 eine Viertelstunde lebhafter Rothglut ausgesetzt wird. Bei längerem Schmelzen bildet sich kryst. ZrO_2 (vergl. Lévy und Bourgeois; Ouvrard, Ch. C. **1891.** [2] 248; C. r. **112.** 1444).

Natriumzirkoniumsilikate. **$Na_2O.ZrO_2.SiO_2$** bildet sich analog der vorigen Verbindung durch Zusammenschmelzen von Zirkon mit Na_2CO_3 im Pt-Tiegel und Auslaugen der Schmelze mit H_2O. Körniges, weisses Pulver (W. Gibbs, P. A. **71.** 559).

$Na_2O.8ZrO_2.SiO_2.11H_2O$, wie die vorige Verbindung zu erhalten. Mikroskopische, hexagonale, durchsichtige Tafeln vom SG. 3,53; zersetzlich durch H_2SO_4 (Melliss l. c.).

Calciumzirkoniumsilikate bilden sich beim Zusammenschmelzen von Zirkon mit Quarz und Marmor (Berthier, A. ch. 59. 190).

$CaO.ZrO_2.SiO_2$ wird erhalten durch mehrstündiges Schmelzen von Zirkon mit $CaCl_2$ bei Weissglut (bei Rothglut entsteht Calciumzirkoniat). Kryst., in Säuren unlösl., isomorph mit den entsprechenden Sn- und Ti-Verbindungen (Ouvrard, Ch. C. **1891.** [2] 415; C. r. **113.** 80).

Zirkoniumtitanat, Zirkonsäuretitansäure fällt aus einem Gemisch von wässerigem $ZrCl_4$ und $TiCl_4$ bei Zusatz von K_2SO_4 nieder (Berzelius).

Als **Zirkontitansäuresalze** können der Polymignit und der Mengit betrachtet werden.

Zirkonium und Chlor.

Es ist nur Zirkoniumtetrachlorid $ZrCl_4$ bekannt. Dasselbe bildet mit O (H_2O) Oxychloride. Mit Metalloid- und Metallchloriden sowie NH_3 bildet $ZrCl_4$ komplexe Moleküle. Auch Zirkoniumoxychlorid verbindet sich mit Metallchloriden.

Zirkoniumtetrachlorid $ZrCl_4$; MG. 231,88; 100 Thle. enthalten 38,99 Zr, 61,01 Cl; bildet sich beim Ueberleiten von Cl oder HCl über amorphes oder kryst. Zr in der Hitze (Berzelius, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1824**; P. A. **4.** 117; Troost, J. **1865.** 182; C. r. **61.** 109), bildet sich ferner beim Glühen von ZrO_2 oder Zirkon mit Kohle gemischt oder bei Anwesenheit C-haltiger reduzirender Substanzen im Cl-Strome, indem es sich als weisses Sublimat ansetzt. Bei Verwendung von Zirkon verflüchtigt sich $SiCl_4$ (Wöhler, P. A. **48.** 94; Hermann, B. J. **25.** 147; J. pr. **31.** 75; J. **1866.** 189, 191; J. pr. **97.** 321, 330; Melliss, J. **1870.** 328; Z. [2] 6. 296; Tessier du Mothay, Ch. N. **18.** 276; D. **191.** 252; Demarçay, B. **20.** 96c; C. r. **104.** 111; H. Quantin, B. **20.** 96c; C. r. **104.** 223; O. Hinzberg, J. **1887.** [1] 533; A. **239.**

253). Bildet sich ferner beim Ueberleiten von $SiCl_4$ über glühendes ZrO_2 neben Zirkonsilikat (Troost und Hautefeuille, J. **1872**. 226; C. r. **75**. 1819). Weisser, an der Luft rauchender Körper, in Kryst. sublimirbar (Hermann). D. berechnet 7,73, gefunden 8,15 bei 440° (Deville und Troost, J. **1857**. 11; C. r. **45**. 821; A. **105**. 213). Zersetzt H_2O unter Bildung von Zirkoniumoxychlorid, welches in Lsg. geht (s. d.), Alk. unter Bildung von ZrO_2 und C_2H_5Cl (Hornberger, O. Hinzberg, J. **1887**. [2] 553; A. **239**. 253). In der wässerigen Lsg. sind durch andere Chloride (KCl, NaCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $AuCl_3$) keine Doppelsalze zu erhalten (Paykull, J. **1873**. 263; Bl. [2] **20**. 65; Oefvers Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**. Nr. 26. 22).

Zirkoniumchloridammoniak. $ZrCl_4$ absorbirt schon in der Kälte NH_3 (Persoz, Paykull, J. **1873**. 263; Oefvers Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**. Nr. 6. 23).

Natriumzirkoniumchlorid Na_2ZrCl_6 bildet sich durch Sublimation von $ZrCl_4$ über geschmolzenem NaCl, nicht aber auf nassem Wege (Paykull, J. **1873**. 268).

Zirkoniumchloridphosphorpentachlorid $2ZrCl_4.PCl_5$ bildet sich beim Erhitzen von $ZrCl_4$ mit PCl_5. Silberglänzende, krystallin. Masse, S. 240°, Sied. 325°, zersetzt H_2O (Paykull, J. **1873**. 263; Bl. [2] **20**. 65; Oefvers Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**. Nr. 6. 22).

Zirkoniumoxychloride. $ZrOCl_2$ bildet sich beim Zersetzen von $ZrCl_4$ mit H_2O und Abdampfen der hierbei entstehenden Lsg. Hierbei geht die Hälfte des Cl als HCl fort (Hermann, B. J. **25**. 147; J. pr. **31**. 75; J. **1866**. 189, 191; J. pr. **97**. 321, 330). Bildet sich ferner beim Auflösen von Zirkonsäurehydraten in HCl (Berzelius, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1824**; P. A. **4**. 117; Paykull, J. **1873**. 263; Bl. [2] **20**. 62; Oefvers. Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**. 22; Hermann). Farblose, seidenglänzende Nadeln mit Krystallwasser, llösl. in H_2O und verd. Alk., verlieren beim Erhitzen H_2Cl unter Bildung von $Zr_3O_4Cl_4$ (E. Melliss, J. **1870**. 328; Z. **70**. 296; Hermann l. c.).

$ZrOCl_2.8H_2O$ und $2ZrOCl_2 + 13H_2O$ (Paykull, J. **1873**. 263; Mats Weibull, J. **1887**. [1] 953; B. **1887**. 1394).

$Zr_2O_3Cl_2$ entsteht, wenn man $ZrOCl_2$ in verd. Alk. löst und die Lsg. in der Wärme mit Ae. fällt. Amorphes, weisses Pulver, lösl. in kaltem H_2O; gibt in Alk. gelöst und wieder mit Ae. gefällt weitere Oxychloride (Endemann, J. **1875**. 219; J. pr. [2] **11**. 219).

Zr_2OCl_6 bildet sich durch direkte Einwirkung von O auf $ZrCl_4$, indem man Dämpfe des letzteren in der Glühhitze mit O gemengt durch ein Glasrohr leitet. Fester Körper (Troost und Hautefeuille, J. **1871**. 293; J. pr. [2] **4**. 298; C. r. **73**. 563).

Platinzirkoniumoxychlorid $ZrOPtCl_4.8H_2O$, grosse, vierseitige, anscheinend quadratische Prismen (Nilson, J. **1877**. 313; J. pr. [2] **15**. 260).

Zirkonium und Brom.

Zirkoniumtetrabromid $ZrBr_4$; MG. 409,44; 100 Thle. enthalten 22,08 Zr, 77,92 Br; bildet sich beim Ueberleiten von Br-Dämpfen über ein glühendes Gemenge von ZrO_2 und Kohle, wobei man zur Ueberführung des Br einen CO_2-Strom anwenden kann. Weisses, unter dem Mikroskop krystallin. Pulver, sublimirbar, zersetzt H_2O, wie das Tetrachlorid, unter Bildung von Oxybromid, welches sich dann in H_2O löst. Bildet, mit H durch ein glühendes Rohr getrieben, kein niederes Bromid (E. Melliss, J. **1870**. 328; Z. 1870. [2] **6**. 296).

Zirkoniumoxybromid $ZrOBr_2$ bildet sich beim Zusammenbringen von $ZrBr_4$ mit H_2O, wobei das Tetrabromid sich zersetzt und als Zirkoniumoxybromid in Lsg. geht (E. Melliss, J. **1870**. 328; Z. [2] **6**. 296), ferner durch Auflösen von Zirkonerdehydrat in HBr (Gmelin, 6. Aufl. II. **1**. 706). Kryst. aus der wässerigen Lsg. in schönen, durchsichtigen, krystallwasserhaltigen, nadelförmigen Kryst. (Melliss l. c.; Mats Weibull, J. **1887**. [2] 553; B. **1887**. 1394).

Zirkonium und Jod.

Die den Chloriden, Oxychloriden etc. und den Bromiden entsprechenden J-Verbindungen des Zr sind nicht erhalten worden. Beim Ueberleiten von J-Dämpfen über ein glühendes Gemenge von ZrO_2 und Kohle bildet sich kein ZrJ_4, ebenso wenig durch Zersetzung von $ZrBr_4$ mit KJ (E. Melliss, J. **1870**. 328; Z. [2] 6. 396); O. Hinzberg, J. **1887**. [1] 553; A. **239**. 253). Auch Zirkoniumoxyjodid bildet sich nicht beim Auflösen von ZrO_2 in HJ (E. Melliss l. c.). Eine wässerige Lsg. von Zirkoniumjodid erhält man durch Zersetzung von $Zr(SO_4)_2$ mit BaJ_2 im berechneten Verhältniss. Beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 erhält man eine mit J durchsetzte feste Masse, welche mit CS_2 ausgekocht ein Zirkoniumoxyjodid von der annähernden Zusammensetzung $ZrJ.(OH)_3.3H_2O$ hinterlässt. Amorphes, farbloses Pulver, verfärbt sich an der Luft unter Abgabe von etwas J, zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft (O. Hinzberg, J. **1887**. [1] 553; A. **239**. 253).

Zirkonium und Fluor.

Zirkoniumtetrafluorid $ZrFl_4$; MG. 166,64; 100 Thle. enthalten 54,25 Zr, 45,75 Fl; bildet sich beim Ueberleiten von HFl über glühenden Zirkon (Deville und Caron, A. ch. [4] **5**. 109) oder besser bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Flussspath und ZrO_2 bei Weissglut (H. St. Claire-Deville, J. **1856**. 345; A. ch. [3] **49**. 84). Farblose, durchscheinende Kryst., in der Weissglühhitze flüchtig, wenig gut kryst. $ZrFl_4$ ist als solches in H_2O unlösl. Eine wässerige Lösung von Zirkoniumtetrafluorid kann daher auf

diesem Wege nicht erhalten werden. Sie bildet sich aber beim Auflösen von ZrO_2 in HFl. Geglühtes ZrO_2 (s. d.), bereitet durch Einwirkung von Fluorzirkoniumkalium auf Zirkon in der Glühhitze, wird mit dem zweifachen Gewicht Ammoniumfluoridfluorwasserstoff so lange erh., bis sich keine Dämpfe von NH_4Fl mehr entwickeln. Das entstandene Produkt ist in HFl-haltigem H_2O lösliches $ZrFl_4$. Auch kann man Zirkoniumfluoridfluorammonium der trockenen Dest. unterwerfen, es entweicht hierbei NH_4Fl und in HFl-haltigem H_2O lösliches $ZrFl_4$ bleibt zurück (Marignac, J. **1860**. 136; A. ch. [3] **60**. 266; A. **116**. 359). Die Lsg. von $ZrFl_4$ in H_2O zersetzt sich beim Abdampfen in der Wärme in sich abscheidendes basisches und in gelöst bleibendes saures Zirkoniumfluorid (Berzelius, Schw. **21**. 40; P. A. **4**. 117). Sie hinterlässt aber bei sehr vorsichtigem langsamem Verdunsten

$ZrFl_4.3H_2O$ in kleinen, glänzenden Kryst. des triklinen Systems. Dieselben sind in H_2O lösl. und liefern bei der trockenen Dest. H_2O, HFl und ZrO_2 (Marignac l. c.).

Zirkoniumfluorwasserstoffsaure Salze. $ZrFl_4$ geht mit Metallfluoriden Verbindungen ein, welche als Salze der Zirkoniumfluorwasserstoffsäure zu betrachten sind. Dieselben entstehen durch Behandeln der Lsg. von $ZrFl_4$ in HFl mit den Fluoriden oder Karbonaten der Metalle und Krystallisation durch sehr vorsichtiges Verdunstenlassen an der Luft (Marignac, J. **1860**. 137; A. ch. [3] **60**. 257; A. **116**. 359; J. pr. **80**. 426).

Kaliumzirkoniumfluorid K_2ZrFl_6 bildet sich aus den Komponenten. H_2O-freie rhombische Prismen. SG. 3,582 (Topsoë, N. A. ph. nat. **45**. 223), lösl. bei

	2	15	19	100°	
in	128	71	59	4	Thln. H_2O

Schmilzt in der Rothglut und wird hierbei durch Feuchtigkeit zersetzt (Marignac l. c.; Franz, J. **1870**. 329; B. **1870**. 58).

K_3ZrFl_7 bildet sich aus den Komponenten bei Anwesenheit von viel überschüssigem KFl. Kleine, reguläre Octaëder. Verwandelt sich beim Umkrystallisiren in K_2ZrFl_6 (Marignac l. c., Franz, J. **1870**. 329; B. **1870**. 58).

$KZrFl_5.H_2O$ bildet sich aus den Komponenten bei Anwesenheit von viel überschüssigem $ZrFl_4$. Monoklin; verwandelt sich beim Umkrystallisiren in K_2ZrFl_6; verliert bei 100° sein H_2O, zersetzlich bei höherer T. (Marignac l. c.).

Natriumzirkoniumfluorid $Na_5Zr_2Fl_9$ bildet sich aus den Komponenten unter allen Verhältnissen, gleichgültig, ob die eine oder andere vorwaltet. Kleine, scharfe, monokline Kryst., die schwer zu erhalten sind, lösl. bei

	18	100°	
in	258	60	Thln. H_2O.

Beständig auch in der Rothglut (Marignac l. c.).

Ammoniumzirkoniumfluorid $(NH_4)_2ZrFl_6$. Bildung aus den Komponenten; rhombische Kryst., isomorph mit dem entsprechenden K-Salz, beständig bei 100°, zersetzt sich in der Glühhitze unter Abgabe von

Fluorammonium und Hinterlassung von reinem, in HFl-haltigem H_2O lösl. $ZrFl_4$ (siehe daselbst) (Marignac l. c.).

$(NH_4)_3ZrFl_7$ bildet sich aus den Komponenten bei Anwesenheit von viel überschüssigem NH_4Fl; reguläre Kryst., beständig bei 100° (Marignac l. c.).

Baryumzirkoniumfluorid bildet sich beim Eintragen von $BaCO_3$ in eine Lsg. von $ZrFl_4$ in HFl neben viel $BaFl_2$, wird auch aus einer Lsg. von K_2ZrFl_6 durch $BaCl_2$ gefällt (Marignac l. c.).

Magnesiumzirkoniumfluorid $MgZrFl_6 . 5H_2O$ bildet sich beim Eintragen von MgO in eine Lsg. von $ZrFl_4$ in HFl neben viel $MgFl_4$; wird von diesem durch Auslaugen mit H_2O befreit. Kleine, glänzende, monokline Kryst. mit krummen Flächen, isomorph mit dem entsprechenden Mn-Salz (Marignac l. c.).

Zinkzirkoniumfluorid $ZnZrFl_6 . 6H_2O$ bildet sich aus den Komponenten. Hexagonale, mit den entsprechenden Sn- und Si-Verbindungen isomorphe Kryst. (Marignac l. c.).

$Zn_2ZrFl_8 . 12H_2O$ bildet sich wie die vorige Verbindung bei Anwesenheit von viel überschüssigem $ZnFl_2$. Monokline Kryst., isomorph mit der entsprechenden Ni-Verbindung (Marignac l. c.).

Cadmiumzirkoniumfluorid $CdZrFl_6 . 6H_2O$ scheint nicht zu existiren (Marignac l. c.).

$Cd_2ZrFl_8 . 6H_2O$ bildet sich aus den Komponenten. Monoklin, isomorph mit der entsprechenden Mn-Verbindung (Marignac l. c.).

$CdZr_2Fl_{10} . 6H_2O$ bildet sich aus den Komponenten bei Gegenwart von überschüssigem $ZrFl_4$. Fächerförmige, blätterige Kryst. (Marignac l. c.).

Kupferzirkoniumfluorid $Cu_2ZrFl_8 . 12H_2O$ bildet sich aus den Komponenten bei Anwesenheit von überschüssigem $CuFl_2$. Monoklin, isomorph mit dem entsprechenden Ni-Salz (Marignac l. c.).

$Cu_3Zr_2Fl_{14} . 16H_2O$ bildet sich aus den Komponenten. Monoklin (Marignac l. c.).

Manganzirkoniumfluorid $MnZrFl_6 . 5H_2O$ bildet sich aus den Komponenten (siehe $ZrFl_4$). Monoklin, isomorph mit dem entsprechenden Mg-Salz (Marignac l. c.).

$Mn_2ZrFl_8 . 6H_2O$ bildet sich wie die vorige Verbindung bei Anwesenheit von viel überschüssigem $MnFl_2$. Rosenrothe, monokline Kryst. (Marignac l. c.).

Nickelzirkoniumfluorid $NiZrFl_6 . 6H_2O$ bildet sich aus den Komponenten. Grüne, hexagonale Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Zn-Salz, sowie mit den entsprechenden Si- und Zn-Verbindungen (Marignac l. c.).

$Ni_2ZrFl_8 . 12H_2O$ bildet sich wie die vorige Verbindung bei Anwesenheit überschüssiger HFl und $ZrFl_4$. Smaragdgrüne, glänzende, monokline Kryst. (Marignac l. c.).

$NiK_2ZrFl_{12} . 8H_2O$ wird aus der Lsg. von Nickelzirkoniumfluorid durch Kaliumzirkoniumfluorid gefällt. Kryst., wenn die Lsgn. vorher erh. waren. Blassgrüne, glänzende, monokline Kryst. (Marignac l. c.).

Zirkonium und Schwefel.

Zirkoniumsulfid bildet sich direkt aus den Elementen (Berzelius, P. A. 4. 123; Paykull, J. 1873. 263). Durch Ueberleiten von CS_2-Dampf über glühendes, mit C gemengtes ZrO_2 erhielt Frémy (J. 1853. 328; C. r. 36. 178) stahlgraue Blättchen möglicherweise von Zirkoniumoxyd.

Zirkonium und Stickstoff.

Zirkoniumstickstoff bildet sich beim Erhitzen eines amorphen, aus Fluorzirkoniumkalium mittelst Na reduzirten Zr mit Al in einem aus Aetzkalk gefertigten Tiegel bei Pt-Schmelzhitze; ferner beim Erhitzen von Zr in einem Strom von NH_3 oder beim Erhitzen von $ZrCl_4$ im NH_3-Gas, möglicherweise auch beim Erhitzen von Zr in CN-Gas (Mallet, J. 1859. 145; A. 113. 362).

Zirkonium und Kohlenstoff.

Wird Zr durch Reduktion mit C-haltigem K dargestellt, so erhält man Kohlenstoffzirkonium, welches im Aussehen dem C-freien Zr gleicht (Berzelius, P. A. 4. 123).

Richard Lorenz.

Zinn.

Sn; AG. 118,8; W. 4.

Geschichtliches. Das in der Natur vorkommende SnO_2 (Zinnstein) gehört zu den am frühesten bearbeiteten Erzen (Zeitalter der Bronze), doch ist fraglich, ob die Völker des Alterthums das Sn in reinem Zustand gekannt und von anderen Metallen (Pb) scharf unterschieden. Die Aegypter, Assyrer, Babylonier und Perser kannten vermuthlich die Zinnerzlagerstätten in Asien. Nach Herodot brachten die Phönizier Sn von den Cassiteriden (Britannien), und Diodor erwähnt das Vorkommen von Zinnerzen in der Landspitze Belerion (Cornwallis). Mit Sicherheit erwähnt die Ausbeutung von Zinnerz in Britannien Caesar. Plinius erwähnt ausserdem die Gruben von Portugal und dem spanischen Galicien und beschreibt den dortigen Aufbereitungsprozess und das Verschmelzen (Stölzel, Metallurgie). Charlon berichtet über Zinnerzgruben bei dem Dorfe Lampiglia in Toskana, welche bereits von den alten Etruskern ausgebeutet worden sind. Dieselben sind neuerdings wieder eröffnet worden (Charlon, J. **1877**. 1277; D. **224**. 653). Der englische Sn-Bergbau war nach dem Einfall der Normannen eine Haupteinnahmequelle der englischen Könige. 1146 wurden die Sn-Gänge in Sachsen entdeckt und anscheinend zur selben Zeit oder etwas später diejenigen von Böhmen. Im 16. Jahrh. gelangte die Kunde von den Zinnerzschätzen Hinterindiens und dessen Inseln nach Europa. Die Gruben von Banka sollen erst 1711 entdeckt sein. In neuester Zeit hat man ferner in Australien (Queensland, Victoria und Neusüdwales) ausserordentlich reiche Sn-Lager gefunden. Geber kannte Sn mit Sicherheit. Pelletier (1792) unterschied zwei Oxydationsstufen von Sn, sowie zwei Reihen von Salzen. Berzelius hielt 1812 das durch Oxydation von Sn durch HNO_3 erhaltene Oxyd für eine andere Oxydationsstufe, als das durch Alkalien aus Zinnchlorid niedergeschlagene. J. Davy und Gay-Lussac zeigten das Irrthümliche dieser Ansicht, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817.

Vorkommen. Sn findet sich hauptsächlich als Oxyd im Zinnstein (SnO_2), seltener als Silikat (Bischof, J. **1854**. 819; J. Min. **1854**. 346), in sehr kleinen Mengen im Saidschützer Wasser (Berzelius, C. r. **9**. 164) und anderen Mineralwässern (J. **1847/48**. 1013), in manchen

Meteorsteinen (Berzelius), im Manganepidot und Braunstein aus Piemont und in allen skandinavischen Epidoten (Sobrero), in Columbiten, Tantaliten und verwandten Mineralien (Berzelius), zuweilen auch in käuflicher „reiner HCl" (Hager, J. **1886**. 1922; Ch. C. **1886**. 680). In dem Goldgeschiebe von Aicupai, Franz.-Guyana, wird Sn mitunter gediegen gefunden (Damour, J. **1861**. 968; C. r. **52**. 688), oder mit Pb legirt (Forbes, J. **1865**. 1866; Phil. Mag. [4] **30**. 139); rein kommt es in kleinen, unregelmässigen Körnern auf sekundärer Lagerstätte mit Pt, Iridosmium (Newjanskit und Sisserskit), Au, Cu, Zinnstein, Quarz, Topas, Orthoklas, Granat, Saphir, Turmalin, in den Seifen am Aberfoil und Oban in Neusüdwales vor (Genth, J. **1885**. 2264), ebenso in kleinen Blättchen im Wismuthspath von Mexiko (Frenzel, J. **1874**. 1229; J. Min. **1873**. 802). Ueber sein Vorkommen auf der Sonne Lockyer (J. **1878**. 185; Proc. R. Soc. **27**. 279; C. r. **86**. 317), in mehreren Lithionglimmern Sandberger (J. **1878**. 1281; J. Min. **1878**. 291).

Darstellung. Sn wird erhalten durch Reduktion von SnO_2 mittelst Kohle. Zur Reinigung oxydirt man Zinnfeile durch überschüssige HNO_3, wäscht das SnO_2 mit HCl und H_2O und reduzirt durch schwaches Weissglühen mit Zuckerkohle, oder man behandelt das durch HNO_3 dargestellte und getrocknete SnO_2 mit konz. HCl, löst in viel H_2O. fällt durch verd. H_2SO_4, wäscht das $Sn(SO_4)_2$ gut aus, trocknet, glüht und reduzirt mit Zuckerkohle im Porzellantiegel unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$. Durch Zusammenpressen von 500 Streifen verzinnten Fe-Blechs, auf welches eben bis zur beginnenden Krystallisation abgekühltes geschmolzenes Sn aufgegossen wird, lässt sich ein Filter erhalten, durch welches Sn fast chemisch rein filtr., während eine Krystallmasse von stark verunreinigtem Sn auf dem Filter zurückbleibt (Curter, J. **1875**. 1016; D. **215**. 469). Scheidet sich kryst. ab aus konz. $SnCl_2$-Lsg. beim Eintauchen eines Sn-Stabes und vorsichtigem Ueberschichten mit H_2O (Buchholz, J. **1853**. 334; Gehlen's neues Journ. 3. 324, 423; Mather, Sill. Am. **27**. 254). Zur Bildung grösserer Kryst. muss die $SnCl_2$-Lsg. sauer sein, wobei sich an der Berührungsstelle von Sn mit H_2O Kryst. bilden, während von dem in die Lsg. tauchenden Sn eine gewisse Menge ohne H-Entwickelung gelöst wird. Bei Anwendung neutraler Lsg. bilden sich die Kryst. an dem in der Chlorürlsg. stehenden Theil des Sn in Form kleiner Blättchen (Wöhler und Hiller, J. **1853**. 334; A. **85**. 253). Man erhält es kryst., indem man ein Stück amalgamirtes Zn in eine Porzellanschale mit H_2O legt, die ihrerseits in eine bis auf eine kleine Fläche mit Paraffin überzogene Pt-Schale gesetzt ist. Man füllt die Pt-Schale mit einer verd., nicht zu sauren Lsg. von Sn-Salz, so dass die Flüss. mit dem in der Porzellanschale sich befindenden angesäuerten H_2O eine Fläche bildet. Es scheiden sich dann auf dem Boden der Pt-Schale Sn-Kryst. aus (Stolba, J. **1873**. 282). Sn wird kryst. erhalten durch Lösen von Stannohydroxyd in KOH (50 KOH auf 100 H_2O) in der Wärme und Erkaltenlassen (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145), scheidet sich ferner kryst. ab bei der Zersetzung einer wässerigen $SnCl_2$-Lsg. mittelst eines schwachen galvanischen Stromes (Miller), wird kryst. erhalten durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Metalls und Abgiessen des noch flüss. Theiles (Stolba, J. pr. **96**. 178; J. **1865**. 161).

Technische Darstellung. Als Material zur technischen Darstellung dient der Zinnstein (SnO_2). Die Hauptarbeit liegt weniger in dem Schmelzprozess, als vielmehr in der sorgfältigen Vorbereitung und Reinigung der Erze 1. durch mechanische Trennung der Verunreinigungen von Gangart, fremden Metallen etc., und 2. durch Rösten, um S und As etc. zu entfernen und die mit diesen verbundenen Metalle zu oxydiren, wodurch letztere in spezifisch leichtere Verbindungen verwandelt werden, welche von SnO_2 abgeschlämmt werden können. Das so vorbereitete Erz wird in Schachtöfen oder Flammöfen mit Kohle, event. unter Zuschlag von CaO-haltigen Flussmitteln, bei Weissglut unter Anwendung von Gebläseluft reduzirt. Das auf diese Weise erhaltene Sn wird durch vorsichtiges Erhitzen raffinirt, wobei das Metall von den strengflüssigeren Legirungen abfliesst (Saigern). Sn wird durch Fe aus Oxydulsalzlsgn. abgeschieden, was besonders zur Gewinnung des Metalls aus Abfällen dienen soll (B. Schultze, Ch. C. 1890. **1.** 783, 852; D.R.P. 50544; B. **23.** 974).

Zinnsorten des Handels. Unter den Sn-Sorten des Handels zeichnen sich die aus Erzen der Seifengebirge stammenden ostindischen von Banka, Malacca und Billiton, sowie das englische Kornzinn (Grain tin) durch grosse Reinheit aus. Sie enthalten ein bis höchstens vier Zehntausendstel von fremden Bestandtheilen (Fe, Pb, Cu, S). Weniger rein ist das von Gangerzen stammende Metall, das gewöhnliche englische, das sächsische (Altenberg) und das böhmische. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen von Sn sind Fe, Pb, Cu, Bi, As, Sb, Wo, Mo, S, in den schlechteren Sorten bis zu 6%, in allen besseren Sorten höchstens 0,5%. Diese Beimengungen wirken verändernd auf die Eigenschaften von Sn. Fe macht Sn hart und spröde, beeinträchtigt Glanz und Farbe. Pb, auch Cu erhöhen Festigkeit und Härte, über 1% Pb ertheilt matte grauliche Farbe. Bi, Sb, As wirken schon bis 0,5% nachtheilig auf Geschmeidigkeit, As ausserdem auf Farbe. Wo und Mo scheinen ohne Einfluss zu sein, werden indess ebenfalls möglichst entfernt. S macht Sn brüchig, ein Gehalt von SnO beeinträchtigt Glanz und Farbe (Stölzel, Metallurgie **1.** 817).

Analysen.

	Sn	Fe	Cu	Pb	As	Rest
1	99,961	0,019	0,006	0,012	—	—
2	99,73	0,13	Spur	—	—	—
3	99,76	Spur	0,24	—	—	—
4	98,64	Spur	0,61	0,20	—	—
5	99,90	—	—	—	—	0,1 Bi
6	99,76	0,04	—	—	Spur	—
7	99,93	0,06	—	—	„	—
8	99,594	Spur	0,406	—	„	—
9	99,410	Spur	0,590	—	„	—
10	98,18	Spur	0,160	—	„	—
11	97,050	0,624	2,326	—	„	Spur S
12	97,339	0,684	2,726	—	„	Spur S
13	94,539	1,965	2,553	—	„	0,130 S

1. Bankazinn (Mulder, J. **1849**. 277; Scheik. Onderz. **5**. 259); 2 englisches Zinn (Löwe 1842); 3 und 4 englisches Zinn (Berthier); 5 von Altenberg (Plattner); 6 sächsisches Rollenzinn (Löwe 1842); 7 sächsisches Stangenzinn (Löwe 1842); 8 und 9 Feinzinn von Schlaggenwald (Löwe 1842); 10 Rollenzinn von Schlaggenwald (Sturm 1859); 11 Geflösstes Hüttenzinn von Schlaggenwald (v. Lill 1851); 12 Rohzinn von Schlaggenwald (v. Lill 1851); 13 Rohzinn aus Schlaggenwald (v. Lill 1851) (nach Stölzel, Metallurgie **1**. 818).

Abgangszinn vom Altenberger Zwitterstock enthielt: Sn, Fe, Mn (Spur), Bi, Cu, As (Spur), Wo, Sb und keinen S, quantitativ: 97,83 Sn, in HCl unlösl. Rückstand 1,90, Fe 0,11. Peruanisches Sn, hart und spröde, graulichweiss, von geringem Glanz, enthielt: Sn, Pb, Fe, Sb, Cu (Spur), As; quantitativ 93,50 Sn, 3,76 Sb mit Spuren Cu und As, 2,76 Pb, 0,07 Fe (Kersten, J. **1847/48**. 1023; D. **108**. 25). Bankazinn enthielt:

Distrikt	Fe	S	Distrikt	Fe	S
Djeboes	0,0087	0,0099	Pangkalpinang . .	0,0060	0,0027
Blinjoe	0,0175	0,0030	Merawang	0,0070	0,0090
Soengeiliat	0,0060	0,0040	Soengeislan	0,0196	0,0029

kein As, Spuren von Pb im Sn von Djeboes, C in allen Proben spurenweise (Vlandeeren, J. **1876**. 259; D. **219**. 276; B. H. Z. **1875**. 454). Sn aus der Goldwäsche von Playa Gritada, Bolivia, enthielt neben Zinnstein, Haematit, Turmalin, Granat und anderen Mineralien:

	Sn	Pb	Cu	Fe	As	Gangart
1	78,75	20,42	Spur	0,20	0,17	1,12
2	79,52	19,71	0,09	0,19	Spur	0,49

(Forbes, J. **1865**. 866; Phil. Mag. [4] **29**. 133).

Analysen von Stanniol.

	Sn	Cu	Pb	Fe	Bi	Ni
1	97,60	2,16	0,04	0,11	Spur	—
2	97,81	1,23	0,76	0,10	—	—
3	98,47	0,38	0,84	0,12	—	—
4	96,21	0,95	2,41	0,09	—	0,29

1 und 2 Spiegelfolien für grössere Spiegel; 3 Spiegelfolie in kleinen Blättern, sogen. Judenfolie; 4 Stanniol für Verpackungen (Stölzel, Metallurgie **1**. 814).

Analysen von Sn vergl. auch Stüremberg (A. **29**. 216; ferner B. H. Z. **13**. 63, 64; B. H. Z. **1864**. 323).

Physikalische Eigenschaften. Weisses, glänzendes, spiegelndes Metall, wahrscheinlich in verschiedenen (zwei oder drei) allo-

tropen Modifikationen, denen verschiedene Krystallformen und besondere physikalische Eigenschaften zukommen und welche sich bis zu einem gewissen Grade auch in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden. Weicher als Au, härter als Pb; zeigt hakigen Bruch, knistert beim Biegen (Zinngeschrei), gibt beim Anschlagen einen klingenden Ton (Levol, J. **1859**. 198; A. ch. [3] **56**. 110). Auch mit etwas Pb legirtes Sn klingt (Barreswil, J. **1859**. 198). Lässt sich bei 100° zu Draht ausziehen, ist bei 200° spröde und pulverisirbar, lässt sich auswalzen und zu dünnen Blättchen ausschlagen (Stanniol). Krystallform, tetragonal in der einen, rhombisch in der andern Modifikation.

Dimorphismus des Sn. Das Sn erleidet unter besonderen physikalischen Verhältnissen Veränderungen, welche auf einen Uebergang von einer Modifikation in eine andere hinweisen und auch mit Strukturänderung verbunden sind. Sn von Orgelpfeifen wurde krystallin. (O. L. Erdmann, J. **1851**. 355; J. pr. **52**. 428). Blöcke von Bankazinn wurden bei starker Winterkälte (1867 bis 1868 zu Petersburg) unter Aufblähen ihrer Masse stengelig krystallin. und zerfielen theilweise zu einem körnig-krystallin. Pulver (Fritzsche, J. **1868**. 246; B. **1869**. 112). Nur das in Blockform gegossene Sn zerfällt in starker Kälte in Folge der Spannung der äusseren Theile beim Giessen und raschen Abkühlen (Lewald, J. **1870**. 359; D. **196**. 369). Mit Rücksicht auf die verschiedene Dichte (je nach Darstellungsweise oder physikalischen Umständen) erscheint Sn dimorph. Nach dem Schmelzen hat es eine noch nicht bestimmte, vielleicht reguläre Form vom SG. 7,29, durch niedere T. geht diese in eine quadratische über, welche es auch bei seiner Reduktion auf nassem Wege annimmt. SG. dieser Form 7,14 bis 7,18. Hieraus erklärt sich die Volumveränderung in der Wärme (Rammelsberg, J. **1870**. 358; B. **1870**. 724). Ueber die Disaggregation des Sn bei starker Kälte durch die Erschütterungen auf langer Eisenbahnfahrt Oudemans (J. **1872**. 256; Inst. **1872**. 142). Eine grössere Quantität von Sn-Blech bekam blätterige Austreibungen und zerbröckelte in kleine Stückchen. Aehnlich litten grössere Quantitäten Billiton-Sn-Blöcke. Das Sn enthielt nur Spuren fremder Metalle, keinen S und P, kein SnO_2. Es scheint, dass wiederholte kleine Erschütterungen, verbunden mit Wechsel der T., diese Disaggregation veranlasst haben (J. **1877**. 276; P. A. [2] **2**. 304). Eine Sn-Medaille und einige Ringe, die in einer Holzschachtel im Dome von Freiberg einige hundert Jahre eingemauert gewesen waren, fanden sich in eine graue Modifikation übergegangen vor. Das Metall bestand aus sehr reinem Sn, enthielt nur Spuren von Fe und S, kein Pb. Es liess sich zwischen den Fingernägeln zerdrücken. Beim Erwärmen mit heissem H_2O wurde die Kohäsion sofort stärker. SG. 5,8, nach dem Erwärmen in H_2O 7,3. Das von Fritzsche herrührende zerfallene Bankazinn zeigte vor dem Erwärmen SG. 6,0, nach dem Erwärmen 7,25. Das graue Sn verhält sich gegen gewöhnliches elektronegativ, beim Eintauchen in verd. Kalilauge, HCl, H_2SO_4, HNO_3 elektropositiv (Schertel, J. **1879**. 284; J. pr. [2] **19**. 322). Das Sn von Fritzsche, dessen SG. früher zu 7,2 bestimmt war, zeigte nach 24stündigem Verweilen in einer Kältemischung das SG. 5,82 bis 5,87. Durch Erwärmen im Luftbad auf 100°, später auf 200° ging es wieder in solches vom SG. 6,83 über. Das Spandauer Sn vom SG. 5,957 ging durch Erhitzen auf 190° in Sn vom SG. 7,23

über. Das Freiberger Sn änderte sein SG. 5,80 durch Erhitzen auf 200° bis zu 7,0. Galvanisch gefälltes Sn vom SG. 7,0 konnte weder durch Kälte noch durch Wärme verändert werden. Gewöhnliches Sn zeigt das SG. 7,28, so dass drei Modifikationen des Sn unterschieden werden können: 1. graues vom SG. 5,8, 2. das quadratisch kryst. vom SG. 7,0, 3. das zuvor geschmolzene vom SG. 7,3. Das erstere geht beim Erwärmen unterhalb des S. in die zweite und unter Umständen in die dritte Modifikation über. Ausser SG. müssen auch andere Eigenschaften verschieden sein, so löst sich galvanisch gefälltes Sn zehnmal so rasch als vorher geschmolzenes (Rammelsberg, J. **1880**. 331; A. B. **1880**. 225; Ch. C. **1880**. 507). Der bei starker T.-Erniedrigung einmal begonnene Uebergang des Sn in den krystallin. Zustand und der Zerfall zu Pulver dauert fort, auch wenn das Sn wieder auf gewöhnliche T. gebracht wird. Da die Umwandlung nur bei einem Theil der gleichzeitig geschmolzenen Gegenstände eintrat, so scheinen ausser der T. noch andere Umstände für die Veränderung von Einfluss zu sein (Markownikoff, J. **1882**. 340; Bl. [2] **37**. 347). Im gewalzten Sn lässt sich die krystallin. Struktur durch Aetzen sichtbar machen. Nach dem Erwärmen auf 200° unterscheidet sich die Krystallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erw. Sn (Kalischer, J. **1882**. 262; B. **1882**. 702). Eine zinnerne Röhre, deren Metall vollständig spröde geworden, beschreibt Emeljanow (Ch. C. 1890. **1**. 577). Die graue Modifikation des Sn bildet sich häufig an Orgelpfeifen in ungeheizten Kirchen (Hjelt, Ch. C. 1892. **2**. 508; Ch. Z. **16**. 1197; Ch. C. 1890. **1**. 932); dieselbe bildete sich ferner, als eine sogen. Weissgusslegirung (50% Sn, 1% Sb, 4% Cu, 27% Pb) mit 20% Al in einem Graphittiegel zusammengeschmolzen wurde (Höveler, Ch. C. 1892. **2**. 610; Ch. Z. **16**. 1339).

SG. des nach dem Schmelzen erstarrten Sn 7,291 (Brisson), 7,2911 (Kupffer), 7,2905 (Karsten), des gewalzten 7,299 (Brisson), 7,267 (bei 0°) (Wertheim, J. **1868**. 20), 7,294 bei 12,8° (Matthiessen). Das sehr langsam erkaltete Sn hat das SG. 7,373, das in H_2O gegossene 7,239 (Deville, J. **1855**. 14; C. r. **40**. 769; P. A. **96**. 618), die elektrolytisch ausgeschiedenen Sn-Kryst. 7,18 (Miller, Phil. Mag. **22**. 263). SG. des in der Kälte zerfallenen 7,195, nach dem Einschmelzen 7,310; des vorher geschmolzenen 7,2905 bis 7,299, des elektrolytisch in quadratischen Kryst. abgesetzten 7,178, nach dem Schmelzen 7,293, des aus $SnCl_2$ durch einen schwachen Strom reduzirten 7,143 bis 7,166 (Rammelsberg, J. **1870**. 358; B. **1870**. 724). SG., bestimmt mittelst des Onkosimeters, des festen 7,5, des flüss. 7,025, Abnahme 6,76% (Roberts und Wrightson, J. **1881**. 36; P. A. [2] Beibl. **5**. 817); des bei 230° geschmolzenen 7,144 (Wertheim, J. **1868**. 20); nach dreiwöchentlicher Pressung auf 20000 Atm. 7,292 bei 10,25°, vor der Pressung 7,286 bei 10,0°, nach erfolgter zweiter Pressung 7,296 bei 11,0° (Spring, J. **1883**. 101; B. **1883**. 2723).

Ausdehnung durch die Wärme. Kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,000069 (Kopp, J. **1851**. 55); $V_t = V_0 (1 + 0{,}000061\,t + 0{,}0000000789\,t^2)$ (Matthiessen, P. A. **130**. 50). Ausdehnung zwischen 0 und 100° 0,002717 (Calvert und Johnson, J. **1859**. 10); lineare Ausdehnung von 0 bis 100° Calvert, Johnson und Love (J. **1861**. 17; Ch. N. 3. 315, 357, 371). Sn von Malacca α linear von 0 bis

100° 0,00002234, $\frac{d\alpha}{dT} = 3{,}51$ (Fizeau, J. **1869**. 83; C. r. **68**. 1125; P. A. **138**. 26). $\alpha = 0{,}0000226$ von 12 bis 40°, 0,00002330 von 16 bis 99° (Kopp, A. **81**. 1; P. A. **86**. 156), 0,00002296 von 0 bis 100° (Matthiessen, P. A. **130**. 50).

S. 222,5° (Erman), 228 (Crighton, Phil. Mag. 1803), 228 (Daniell, Phil. Trans. 1830), 228,5 (Riemsdijk, J. **1869**. 933; Ch. N. **20**. 32; Rudberg, J. **1847/48**), 230 (Kupffer), 232,7 Luftthermometer, 235,0 Quecksilberthermometer (Person, J. **1847/48**. 80; A. ch. [3] **24**. 129), 230° (Wertheim, J. **1868**. 20; Ledebur, J. **1881**. 1241; P. A. [2] Beibl. **5**. 650), 226,5 (Nies und Winkelmann, P. A. [2] **13**. 43). Schmelzwärme 13,617 Cal. (Mazzotto, J. **1887**. 222; P. A. [2] Beibl. **11**. 231), 13,314 Cal. (Rudberg, P. A. **19**. 125); mittelst des Kalorimeters gefunden: 26, berechnet aus spez. Wärme, latenter Schmelzwärme und Schmelz-T. 27 Cal. (Ledebur, J. **1881**. 1241; P. A. [2] Beibl. **5**. 650). Schmelzwärme für die Gewichtseinheit 14,252 Cal. (Person, J. **1847/48**. 80; A. ch. [3] **24**. 129; P. A. **76**. 426); 14,651 (Spring, J. **1886**. 193; Belg. Akad.-Bl. [3] **11**. 355; Bl. [2] **46**. 255). Sn dehnt sich beim Uebergang vom flüss. in den festen Zustand aus (Nies und Winkelmann, J. **1880**. 1257; J. **1881**. 36; P. A. [2] **13**. 43). Die kryst. Stücke schwimmen auf dem geschmolzenen Metall (Paur, J. **1879**. 55). Sn soll bei 360° flüchtig sein (Demarçay, J. **1882**. 261). Sied. 1450 bis 1600° (Carnelley und Williams, J. **1879**. 58; Soc. **35**. 363). Ist im Vakuum bei Rothglut noch nicht destillirbar (Schuller, J. **1883**. 131; P. A. [2] **18**. 317; J. **1884**. 1550).

Spez. Wärme des festen 0,0562, des flüss. 0,0637 bei 250 bis 350° (Person, J. **1847/48**. 80; A. ch. [3] **24**. 129; P. A. **76**. 426, 586); von 232,7 bis 1100° $\gamma = 14{,}375 + 0{,}06129t - 0{,}00001047t^2 + 0{,}00000001034t^3$. Wahre spez. Wärme $\gamma = 0{,}06129 - 0{,}00002095t + 0{,}00000003103t^2$ (Pionchon, J. **1886**. 190; C. r. **103**. 1122). Spez. Wärme von 21 bis 109° 0,05506, von 16 bis 197° 0,05876, von 24 bis 169° 0,05716, des flüss. 0,0637 (Spring, J. **1886**. 193; Belg. Akad.-Bl. [3] **11**. 355; Bl. [2] **46**. 255); 0,09374 bei 100° (Longuinine, J. **1882**. 97; A. ch. [5] **27**. 398). Spez. Wärme des reinen, allotropischen Sn 0,0545, gegossen 0,0559 (Bunsen, J. **1870**. 79; P. A. **141**. 1). Diathermansie Schultz-Sellack (J. **1869**. 136; A. B. **1869**. 745; P. A. **139**. 182).

Wärmeleitungsfähigkeit 15,2 (Ag = 100) (Wiedemann, P. A. **108**. 393), k_0 bei 0° 0,1528, k_{100} bei 100° 0,1423 (Lorenz, J. **1881**. 94; P. A. [2] **13**. 422, 582). Elektrische Leitfähigkeit $\varkappa_0 . 10^5 = 9{,}346$; $\varkappa_{100} . 10^5 = 6{,}524$. $\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1635$; $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}334$ (Lorenz l. c.); chemisch rein 11,45 bei 21,0° (Ag = 100 bei 0°), gehärtet 13,656 zwischen 12 und 13° (Ag = 100) (Becquerel, J. **1847/48**. 288; A. ch. [3] **17**. 242; P. A. **70**. 243); bei 15° Leitfähigkeit für Elektricität $\varkappa = 8{,}823$, für Wärme $k = 14{,}46$ $\frac{k}{\varkappa} = 1{,}64$ (Kirchhoff und Hansemann, J. **1881**. 93; P. A. [2] **13**. 406), 9,874 bei 0°, bezogen auf Hg von 0° (H. F. Weber, A. B. **1880**. 457); 8,237 bei 0° (bezogen auf Hg von 0°) (Bénoit, C. r. **76**. 342, umgerechnet Lan-

dolt-Börnstein I. Aufl. 231). Spez. Leitungswiderstand (Ag = 100) des reinen Bankazinn 15,45 (Weiller, J. 1884. 248; D. 253. 134). T.-Koeffizient für die elektrische Leitfähigkeit von 0° bis —85,08° 0,00425 (Cailletet und Bouty, J. 1885. 256; C. r. 100. 1188).

Die Spectrallinie 4525 koinzidirt nicht, wie Lockyer angibt, mit einer Linie des Sonnenspectrums (Hutchins und Holden, J. 1887. 343; Phil. Mag. [5] 24. 325; Sill. Am. [3] 34. 451; vergl. Lockyer, Vorkommen des Sn auf der Sonne); Sn zeigt Linien im ultrarothen Emissionsspectrum seines Dampfes (Becquerel, J. 1883. 244; C. r. 97. 71). Letzteres zeigt zwei Linien: $\lambda = 1083$, $\lambda = 1199$ (Becquerel, J. 1884. 291; C. r. 99. 374). Photographie des ultravioletten Spectrums Hartley (J. 1882. 180; Soc. 41. 84). Difraktionsspectrum Hartley und Adeney (J. 1883. 245; Proc. R. Soc. 35. 148; Ch. N. 47. 193). Spectrum von Sn-Lsg. Hartley (J. 1884. 1551; Proc. R. Soc. 36. 421).

Kapillaritätskonstante α des geschmolzenen 59,85. S. 230°, σ_0 (SG. bei 0°) 7,267, σ_{230} 7,144, $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma} = 16{,}75$ qmm, $a = 4{,}094$ mm (Wertheim, J. 1868. 20).

Wärmeentwickelung. Sn, O_2 573,6 Cal. für 1 kg (Andrews, P. A. 75. 27, 244).

$Sn + O$	$= SnO$ H_2O-haltig	$+$ 69000	cal.	
$Sn + O_2$	$= SnO_2$ H_2O-haltig	$+$ 135200	„	
$Sn + Cl_2$	$= SnCl_2$ H_2O-frei	$+$ 80800	„	(Thomsen)
$Sn + Cl_4$	$= SnCl_4$ flüss.	$+$ 127200	„	„
$Sn + Br_2$ Gas	$= SnBr_2$ H_2O-frei kryst.	$+$ 71400	„	(Berthelot)
$Sn + Br_4$ Gas	$= SnBr_4$ H_2O-frei kryst.	$+$ 115400	„	„
$Sn + Br_4$ Gas	$= SnBr_4$ flüss.	$+$ 112400	„	„

(Berthelot, J. 1878. 101; C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667; A. ch. [5] 15. 185; 16. 442).

Chemisches Verhalten. Wird bei gewöhnlicher T. weder durch Luft noch H_2O angegriffen, überzieht sich geschmolzen rasch mit einer grauweissen Haut ($SnO + Sn$), welche allmählich vollständig in gelblichweisses SnO_2 übergeht (Zinnasche), löst sich langsam in verd., schneller in konz. HCl unter Entwickelung von H zu $SnCl_2$, welches mit H_2O als Zinnsalz kryst. Königswasser löst Sn je nach Umständen zu $SnCl_2$ oder $SnCl_4$. Sn löst sich in einem Gemenge von 1 Aeq. HNO_3 und 9 Aeq. HCl in gelinder Wärme ohne Gasentwickelung zu $SnCl_2$ (Gay-Lussac, J. 1847/48. 968; A. ch. [3] 23. 228). Bei 2stündiger Einwirkung von 50 ccm Schwefelsäure wird von 1 ccm Metall, durch SO_3, H_2O bei 150° 3,010 g, durch $SO_3, 2H_2O$ bei 150° 0,640 g, durch $SO_3, 3H_2O$ bei 150° 0,470 g, durch $SO_3, 4H_2O$ bei 130° 0,215 g, durch $SO_3, 5H_2O$ bei 130° 0,140 g gelöst (Calvert und Johnson, J. 1866. 255; Soc. [2] 4. 435; Z. 1866. 744; Fr. 6. 104). Einwirkung auf H_2SO_4 von verschiedener Konzentration: $Sn + H_2SO_4 . 2H_2O$ entwickelt bei 20 bis 25° kein H_2S, schwach S und Spur SO_2; $Sn + H_2SO_4 . H_2O$ bei 20 bis 25° Spur von H_2S, kleiner Niederschlag von S; $Sn + H_2SO_4 . 3H_2O$ bei 20 bis 25° keine Einwirkung; $Sn + H_2SO_4 . 2H_2O$ bei 110 bis 120° Spur von H_2S, reichlich SO_2 und viel S; $Sn + H_2SO_4 . H_2O$ bei 110 bis 120° wenig H_2, entschieden H_2S, viel SO_2 und wenig S; $Sn + H_2SO_4 . 3H_2O$ bei 110 bis 120° H_2S in Menge, SO_2 nur spurenweise, kein S; $Sn + H_2SO_4 . 5H_2O$

bei 110 bis 120° H_2 mit Spur von H_2S (Muir und Robbs, J. **1882.** 341; Ch. N. **45.** 69). Sn wird leicht von einer Mischung von 1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. HNO_3 und 3 Vol. H_2O schon in der Kälte unter stetiger Entwickelung von fast reinem N_2O und Bildung von $Sn(SO_4)_2$ gelöst (Basset, J. **1886.** 445; Ch. N. **53.** 172); es wirkt auf $SO_3.HCl$ schon in der Kälte unter Selbsterhitzung ein nach: $Sn + 4SO_3.HCl = SnCl_4 + 2SO_2 + 2H_2SO_4$ (Heumann und Köhler, J. **1882.** 233; B. **1882.** 416). Bei der Einwirkung von Sn auf verd. HNO_3 bildet sich in grossen Mengen SnO und NH_3 (Maumené, J. **1881.** 278; Bl. [2] **35.** 598; Ch. N. **43.** 284; **44.** 59; Tommasi, Ch. N. **44.** 23). Erw. man Sn mit Pyroschwefelsäure, so färbt sich die Säure in Folge der Bildung von Schwefelsesquioxyd blau. Das Metall wird zum Theil in $SnSO_4$ umgewandelt (Divers und Tetsukichi Shimidzu, J. **1885.** 397; Soc. **47.** 636). Bei der Lsg. von Sn in HNO_3 verschiedener Konzentration in der Kälte (Abkühlung mit Eiswasser) erfolgt keine Gasentwickelung, und selbst bei Anwendung starker Säure wird nur die Hälfte des Sn in Nitrat übergeführt (R. Weber, J. **1882.** 341; J. pr. [2] **26.** 121; vergl. Stannonitrat). Bei der Einwirkung einer feuchten Mischung von S und KNO_3 bildet sich leicht detonirendes $2SnO,N_2O_5$ (R. Weber, J. **1882.** 341; J. pr. [2] **26.** 121). Reines NO bei Luftabschluss in ein Gemenge von Sn und HCl geleitet, bildet nur Hydroxylamin, aber kein NH_3 (Divers und Tamemasa-Haga, J. **1885.** 414; Soc. **47.** 623). Sn in Form von Stanniol wird auch von absolut trockenem Cl (welches Na nicht angreift) rasch und unter Wärmeentwickelung angegriffen (Cowper, J. **1883.** 279; Soc. **43.** 153; Ch. N. **47.** 70). Sn bildet mit Cl beim Erwärmen $SnCl_4$. PCl_5 wirkt nach: $Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3$ (H. Goldschmidt, J. **1881.** 188; Ch. C. **1881.** 489). Sn bildet mit Br und J $SnBr_4$ und SnJ_4, bildet mit S und H_2S SnS und SnS_2, bildet mit geschmolzenem Na_2S SnS (Kühn, J. **1852.** 390; A. **86.** 110). Metallisches Sn verbindet sich mit Ammoniumpolysulfid zu sulfozinnsaurem Ammoniak (Priwoznik, J. **1872.** 231; A. **164.** 46), wird von konz. Lsgn. von NaCl, $CaCl_2$, NH_4NO_3 ziemlich leicht, von Calciumdikarbonat wenig, von NH_4Cl gar nicht angegriffen (Hallock, J. **1875.** 216). Sn reduzirt $CuSO_4$ (Tommasi, J. **1878.** 193). Sn bildet mit Metallen Legirungen: Bronze (Cu, Sn), zuweilen Zn, Pb, Ag, Au enthaltend; Kanonenbronze (Cu, Sn), Glockenmetall (Cu, Sn), Neusilber oder Argentan (Cu, Sn, Ni), Münzmetalle (Cu, Sn, Zn), Phosphorbronze (Cu, Sn, P), Siliciumbronze (Cu, Sn, Si), Schnellloth (Pb, Sn), Britanniametall (Sn, Sb, auch Sn, Sb, Zn, Cu), bildet mit Hg ein Amalgam. Es verdrängen sich der Reihe nach Zn, Pb, Sn, K, Na aus Quecksilberamalgam (Guthrie, J. **1883.** 11; Phil. Mag. [5] **16.** 321).

Atomgewicht. Gay-Lussac fand 1811 (A. ch. **80.** 163) durch Oxydation von Sn mit HNO_3 $Sn : SnO_2 = 1 : 1,272$, entsprechend Sn = 117,35 (H = 1). Berzelius (Gilb. **40.** 235; P. A. **8.** 184; Lehrb. 3. 1217) fand 1812 nach derselben Methode 117,35 (H = 1), Mulder (Scheikund. Onderzock. 5. 253; A. **72.** 212; J. pr. **48.** 31) fand durch Oxydation von Bankazinn Sn = 116,72 (H = 1). Nach derselben Methode fand Mulder für „reines Sn“ Sn = 115,83 (H = 1), Vlaanderen (bei Mulder, J. **1858.** 183) erhielt durch Reduktion von SnO_2 im H-Strom im Pt-Gefäss Sn = 118,16 (H = 1), Dumas fand 1859 (A. ch. [3] **55.** 154) durch Oxydation von Sn (dargestellt aus $SnCl_4$) mittelst HNO_3

$Sn = 117,29$ ($H = 1$), nach dem Glühen des Oxyds im Pt-Tiegel ergab sich 117,78. van der Plaats bestimmte das AG. von Sn durch Oxydation von sehr reinem Bankazinn (Verunreinigungen im Ganzen 0,047%) mit HNO_3 und Reduktion der erhaltenen SnO_2 zu Sn. Er fand im Mittel aus 7 Analysen $Sn = 118,07$ (van der Plaats, J. **1885**. 32; C. r. **100**. 52). Bongartz und Classen fanden 1888 (Ch. C. **1888**. 1526; B. **21**. 2900) durch Oxydation von reinem Sn zu SnO_2 durch Elektrolyse von $SnCl_4 . 2NH_4Cl$ und von $SnCl_4 . 2KCl$, sowie von $SnBr_4$ im Mittel $Sn = 118,7745$, aus den zuverlässigeren elektrolytischen Versuchen 118,8034 also abgerundet 118,8 ($O = 15,96$), 119,1 ($O = 16$). L. Meyer und Seubert berechnen 117,35 ($H = 1$) (Atomgewichte etc. 1883), Ostwald berechnet 118,10 ($O = 16$) (Ostwald, Lehrb. I. 124).

Werthigkeit und Verbindungsformen. Als ein der C-Gruppe des periodischen Systems angehörendes Element ist Sn als vierwerthig zu rechnen. Es bildet mit dieser W. die (CO_2, SiO_2 etc. analoge) Verbindung SnO_2, sowie die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide: $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4 etc. Zinnoxyd-(Stanni-)Verbindungen. In einer zweiten Reihe von Verbindungen des Sn, den Zinnoxydul-(Stanno-)Verbindungen tritt uns der Aethylentypus entgegen, wonach diese Verbindungen Sn_2O_2, Sn_2Cl_4 etc. zu schreiben wären. Diese Formeln entsprechen auch theilweise den gefundenen D. im Gaszustande bei niederer T. Doch ist zu bemerken, dass, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, sich das Sn in diesen Verbindungen den zweiwerthigen Metallen ähnlich verhält, so dass die doppelte Bindung zwischen den Sn-Atomen, wenn vorhanden, doch nur sehr entfernt mit den C-Doppelbindungen in Parallele gesetzt werden kann. Dass die Bindungen zwischen Sn und Sn den Charakter einer Affinitätssättigung überhaupt nicht mehr haben, zeigt unter anderem der bemerkenswerthe Umstand, dass der Aethantypus, der bei den C analogeren Elementen, z. B. dem Si, zunächst hervortritt, nur in sehr wenig ausgesprochener Weise bei Sn vorhanden ist. Es ist dies ein Zeichen, dass hier die Sättigung der Affinitäten gleicher Atome gegen einander (mehrfache Bindung) bereits übergeht in eine wechselnde W., was erfahrungsgemäss in dem Umstand zum Ausdruck kommt, dass die W. meist um die Zahl 2 vermindert wird. Aus diesem Grunde sind die Verbindungsformen SnO_2 und SnO, $SnCl_4$ und $SnCl_2$ (nicht aber SnO_2 und Sn_2O_3, $SnCl_4$ und $SnCl_3$) die ausgeprägtesten dieses Elementes.

Verwendung. Sn dient zu allerlei Geräthen, Zinnfolie etc., besonders aber zur Herstellung von Legirungen (s. o.) und zum Verzinnen von Fe, Cu und Messing. Das zu verzinnende Metall wird durch Scheuern, Waschen mit H_2O, sauren Beizen etc. gereinigt, bis zum S. des Sn erh. und in geschmolzenes Sn getaucht. Zum Verzinnen auf kaltem Wege empfiehlt Zilken, die vorher mit K_2CO_3 gereinigten Gegenstände mit 15- bis 20%iger H_2SO_4 zu beizen, dann mit Sand abzureiben, mit Zn-Streifen zu umgeben und in ein Bad von 200 bis 300 g Zinnsalz 300 g Alaun, 200 g Weinstein und 100 l H_2O zu bringen. Nach ca. 8 Stunden bringt man die Gegenstände in H_2O, welches im Liter 8 bis 10 g $MgCO_3$ enthält (Zilken, J. **1881**. 1250; D. **242**. 44). Zur Verzinnung von Cu und Messing wendet man 1 Thl. Zinnsalz, 1 Thl. KOH in wenig H_2O gelöst und 10 Thle. H_2O an, in welche eine durchlöcherte Sn-Platte eingelegt wird (Hiller, J. **1868**. 920;

D. **190**. 494). Verzinnung durch Aufpressen von Zinnfolie oder Sn-Legirungen auf das Metall Grüneberg und Gilbert (J. **1868**. 920; D. **188**. 482); galvanische Verzinnung Bouilhet (J. **1870**. 1107; D. **195**. 139).

Erkennung, Zinnverbindungen geben mit Na_2CO_3 und KCN auf Kohle vor dem Löthrohr erh. Metallflitter. Mit H_2S geben Lsgn. von Oxydulsalzen einen dunkelbraunen, von Oxydsalzen einen gelben Niederschlag von SnS bezw. SnS_2, von welchen ersterer nur in Alkali- und Ammoniumsulfiden, letzterer auch in den einfachen S-Verbindungen lösl. ist. Die Oxydulverbindungen reduziren $HgCl_2$ zu Metall oder Hg_2Cl_2.

Zinn und Sauerstoff.

Sn bildet mit O Zinnsäureanhydrid, Zinndioxyd SnO_2 und Zinnoxydul SnO. Die dem hypothetischen Oxalsäureanhydrid entsprechende Verbindung Sn_2O_3 ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Zinndioxyd.

Zinnsäureanhydrid, Zinnsäure, Zinnoxyd, Stannioxyd.

SnO_2; MG. 150,72; 100 Thle. enthalten 78,8 Sn, 21,2 O.

SnO_2 ist sowohl im kryst. als im amorphen Zustande bekannt.

Krystallisirtes Zinndioxyd.

Vorkommen. SnO_2 findet sich als Zinnstein (Cassiterit) und zwar als Bergzinnerz auf Gängen, Stockwerken und Lagern der älteren Gebirgsformationen, Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, Greisen, Porphyr, Thonschiefer, begleitet von Quarz, Glimmer, Flussspath, Schwefelmetallen, Arsenkies, Eisenglanz, Magneteisenstein, gediegen Bi, Wolfram, Molybdänglanz etc. Sehr zartfaseriges Zinnerz ist das Holzzinnerz. Eine besondere Art des Vorkommens ist das Seifenzinn (Waschzinn, Zinnsand, Barilla), sekundäre Gerölle und Geschiebe der Diluvialformation aus älterem Material. Hauptfundorte für Bergzinnerz sind: in Deutschland und Böhmen Altenberg, Zinnwald, Ehrenfriedersdorf, Geyer, Eibenstock, Johanngeorgenstadt, Graupen, Schlaggenwald; in England Cornwallis und die angrenzenden Gebiete von Devonshire (Tin floors); in Frankreich Penestin, Pireiac und Villeder (Bretagne); ferner Spanien und Schweden. In aussereuropäischen Ländern findet sich Bergzinnerz in China, Japan, Sibirien (am Onon), Mexiko, Neu-Granada, Brasilien, Chili, Peru, in den nordamerikanischen Staaten Maine, Colorado, Missouri. Die Hauptlagerstätten von Seifenzinn sind die von Hinterindien und den Inseln des Indischen Archipels: Malacca, Sumatra, Banka, Billiton, Karimon, es findet sich ferner in Birma, Siam und Anam; ausserdem in Australien,

in Bolivia, Mexiko etc. Zinnsteinlager in den ältesten archäischen Schichten in den Counties Llano und Mason beschreibt Comstock (Ch. C. 1891. **1.** 726; Sill. Am. [3] **41.** 251); Zinnstein findet sich auch in sehr kleinen Zwillingen in den Granitgängen von St. Piero auf Elba, ferner in den Granitgängen von Chesterfield, Massachusetts (G. vom Rath, J. **1870.** 1276; J. Min. **1870.** 890). Schilderung der geologischen und bergmännischen Verhältnisse des Zinnsteines im sächsisch-böhmischen Erzgebirge Reyer (J. **1879.** 1188; J. geol. Reichsanstalt **1879.** 1, 405; J. Min. **1879.** 915). Zinnstein kommt in dem Goldsande der Grafschaft Wicklow in Irland in Form von Holzzinn und in abgerundeten Kryst. vor (W. Mallet, J. **1850.** 705). Die Kaoline des Departements Allier enthalten im abgeschlämmten Sand 18,3% SnO_2, im ungeschlämmten 0,05% (Gouvenain, J. **1874.** 1242; C. r. **78.** 1032). Zinnstein findet sich in den sogen. Eisenerzen der Mina del diablo in Durango, Mexiko (Pirsson, Ch. C. 1892. **2.** 751; Sill. Am. [3] **42.** 405); bei Pitkäranta in Finnland (Nordenskjöld, J. **1857.** 660; P. A. **101.** 637); im grönländischen Kryolith (G. vom Rath, J. **1871.** 1141; P. A. **144.** 596); ferner in Körnern im Kaolin von La Lizolle, Département Allier (Meunier, J. **1869.** 1199; C. r. **48.** 1136); in kleinen, losen Kryst. von Coosa, Alabama (Shepard, J. **1880.** 1412). Reiche Zinnerzlager finden sich am Mount Bischoff in Tasmanien (Ulrich, J. **1877.** 1277; J. Min. **1877.** 494; A. von Groddeck, J. **1886.** 2241; Z. geol. Ges. **38.** 370). Ueber den Zinnbergbau in Tasmanien vergl. Rowe (B. H. Z. **47.** 183). Ueber Zinnerzlagerstätten vergl. ferner Vogelsang, Mittheilungen über Böhmen (Preuss. Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **1862.** 165), Zirkel, Zinnbergbau und Zinnverhüttung in Cornwall (ib. **1861.** 242); Walach, Zinnbergbau und Zinnverhüttung in Cornwall (B. H. Z. **1862.** 415); Cotta, Zinnstock zu Altenburg und Zinnwald (B. H. Z. **1860.** 1). Ueber Vorkommen und Gewinnung auf Banka: Zinnerz auf Banka. Ausführliche statistische Nachrichten (J. Müller, J. **1869.** 1199; A. Ph. [2] **137.** 62; ferner B. H. Z. **1869.** 253). Vorkommen auf Karimon Dach (B. H. Z. **1863.** 337). Zinnerzlagerstätten von Perak, Malacca, und ihre Ausbeutung Reyer (B. H. Z. **47.** 181). Vorkommen in Nordamerika A. Min. **1870.** 17, 572; Uebersicht der Vorkommnisse des Zinnsteins in Nordamerika F. A. Genth (J. **1870.** 1276; Ch. N. **21.** 225); in Missouri B. H. Z. **1886.** 55; in Australien G. Wolff (B. H. Z. **1875.** 2); über Zinnerze in Australien Gregory und Ulrich (J. **1873.** 1151; Lond. Geol. Soc. **29.** 1, 5); mineralogische Beschreibung von Zinnerzen verschiedener Fundorte Foullon (J. **1884.** 1917; Z. Kryst. **10.** 429).

Bildung in der Natur. Der Zinnstein findet sich auf ursprünglicher Lagerstätte in Eruptivgesteinen. Aus diesem Vorkommen, sowie aus den Resultaten seiner mineralsynthetischen Versuche schliesst Daubrée, dass der Zinnstein (wie Titansäure, Eisenglanz und auch Quarz) entstanden sei durch Zersetzung von Fluoriden und Chloriden früherer Fumarolen durch Wasserdämpfe (Daubrée, J. **1849.** 786; C. r. **29.** 227; J. Min. **1849.** 712). Ueber die Bildung der Zinnerzgänge im Turmalingranit von Eibenstock im sächsischen Erzgebirge Schröder (J. **1883.** 1923).

Künstliche Darstellung. Die künstliche Bildung von kryst. SnO_2, Zinnstein, Cassiterit, wurde öfters in den Bronzegiessereien beob-

achtet, so z. B. in Dresden von Törmer (J. pr. **37.** 380), in Woolwich von Abel (J. Min. **1859.** 815; Proc. R. Soc. **10.** 119). In einem Tiegel, in welchem Sn-Mineralien verschmolzen worden waren, fand sich nach dem Ausgiessen die Innenwand mit kryst. SnO_2 von der Form und den Eigenschaften des Cassiterits ausgekleidet (Klaproth, Beitr. **2.** 249). Die Darstellung von Cassiterit gelang 1849 zuerst Daubrée. Treten in einer hellrothglühenden Porzellanröhre die Dämpfe von $SnCl_4$ und von H_2O zusammen, so setzen sich an den Wandungen der Röhre kleine Kryst. von SnO_2 ab. Etwas grössere erhält man, wenn der $SnCl_4$-Dampf in einem Strom von CO_2 zugeführt wird. Farblose, diamantglänzende, rhombische Kryst. von der Form des Brookits, Glas ritzend; SG. 6,72 (Daubrée, J. **1849.** 11; C. r. **29.** 227). Bei der Einwirkung von $SnCl_4$ auf glühenden Kalk bilden sich rhombische Kryst. von SnO_2 (Daubrée, J. **1854.** 8; C. r. **39.** 153; J. pr. **63.** 1). Man erhält kryst. SnO_2 ebenfalls bei Zersetzung von $SnFl_4$ durch Wasserdämpfe bei Rothglut (Deville und Caron, C. r. **46.** 764); es bildet sich ferner beim Ueberleiten von HCl über glühendes amorphes SnO_2 (Deville, J. **1861.** 6; C. r. **53.** 161; A. **120.** 181). Knop erhielt beim Schmelzen von SnO_2 in Phosphorsalz bei Weissglut nicht kryst. SnO_2, sondern $2SnO_2.P_2O_5$ und $SnO_2.P_2O_5$. Hingegen erwiesen sich die Kryst. aus der Boraxschmelze sämmtlich als Oxyde (Knop, J. **1871.** 319; A. **157.** 363). Dies wurde auch von Wunder bestätigt, der noch andere Phosphate erhielt (Wunder, J. **1871.** 323; J. pr. [2] **4.** 389). Beim Zusammenschmelzen von 3 Thln. SiO_2 und 4 Thln. SnO_2 mit $CaCl_2$ bei Rothglut erhält man bei langer Schmelzdauer Calciumstannat und Calciumsilikostannat, während bei kurzer Schmelzdauer feine Nadeln von Cassiterit entstehen (Bourgeois, J. **1887.** 549; C. r. **104.** 231; Bl. [2] **47.** 297). Bildet sich kryst. in hexagonalen Tafeln beim Zusammenschmelzen von gefälltem SnO_2 mit 4 Thln. Na_2CO_3 bei Weissglut und darauffolgendem viertelstündigem Verweilen in der Rothglut (Lévy und Bourgeois, J. **1882.** 342; C. r. **94.** 1365); sowie beim Erhitzen einer wässerigen salzsauren Lsg. von SnO_2 im zugeschmolzenen Rohr mit schwacher Andeutung von Kryst. (Sénarmont, J. **1851.** 320; C. r. **32.** 762; A. **80.** 214).

Physikalische Eigenschaften. Tetragonale, vorwiegend kurze, dicke Kryst. Kritische Zusammenstellung der an Zinnstein beobachteten Krystallformen Becke (J. **1877.** 1276; Min. Mitth. **1877.** 243; Z. Kryst. **2.** 316; J. Min. **1878.** 76); Messungen an Krystallen von Huannin bei Oruro, Bolivia Arzruni (J. **1884.** 1917; Z. Kryst. **9.** 73). SnO_2 ist isotrimorph mit TiO_2. Man erhält kryst. SnO_2 in Form des Rutils oder Zinnsteines aus schmelzendem Borax, in Form von Anatas aus geschmolzenem Phosphorsalz. Beim Erhitzen von $SnCl_4$ im Wasserdampf erhält man es (Daubrée) in der Form des Brookits (Wunder, J. pr. [2] 206; J. **1870.** 359). Härte 6 bis 7, Farbe gelblich oder röthlichbraun bis schwarz, in reinem Zustand farblos, diamantglänzend, Strich gelblich oder weiss. Spez. Gew. 6,8 bis 7, des künstlichen 6,72 (Daubrée); 6,85 bis 6,89 (Schröder, P. A. **107.** 113); 6,712 bei 3,9°. Kubische Ausdehnung von 0 bis 100° 0,00172 (Joule und Playfair, J. **1847/48.** 57; Soc. **1.** 121). Kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,000016 (Kopp,

J. **1851.** 55); in der Richtung der Hauptaxe 0,0004860, in der Richtung einer Nebenaxe 0,0004526 (Pfaff, J. **1858.** 6; P. A. **104.** 171); α linear (T. 40°) in der Richtung der Hauptaxe 0,00000392, $\frac{d\alpha}{dT} = 1,19$; α linear (T. 40°) in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe 0,00000322, $\frac{d\alpha}{dT} = 0,76$; α kubisch (T. 40°) 0,00001034, $\frac{d\alpha}{dT} = 2,71$ (Fizeau, J. **1866.** 25; C. r. **62.** 1101, 1133; A. ch. [4] **8.** 335; P. A. **128.** 564). Wärmeleitung in der Richtung der Axen Jannettaz (J. **1872.** 3; C. r. **75.** 1501). Spez. Wärme zwischen 17 bis 47° 0,0894 (Kopp, Spl. **3.** 1. 289), zwischen 16 bis 98° 0,09359 (Regnault; A. ch. [3] **1.** 129; P. A. **53.** 60, 243).

Zusammensetzung. Der natürlich vorkommende Zinnstein (in reinem Zustand SnO_2) ist mehr oder weniger durch andere Bestandtheile (Fe, Al, SiO_2, Ta, Wo etc.) verunreinigt. Zinnstein aus dem Goldsande der Grafschaft Wicklow in Irland enthielt:

SnO_2	Fe_2O_3	SiO_2	SG.
95,26	2,47	0,84	6,753

(W. Mallet, J. **1850.** 705); Holzzinnerz von Xeres in Mexiko:

SnO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SG.
89,427	6,628	2,215	1,200	6,862

(Bergemann, J. **1857.** 661; J. Min. **1857.** 395); Zinnstein aus dem Sande des Tipuaniflusses, Bolivia, neben Au, metallischem Sn und anderen Mineralien:

	SnO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Unlösliches	Ag	WoO_3	Pb	H_2O	SG.
1				fast reines SnO_2					6,843[1])
2	91,81	1,02	0,73	6,48	—	—	—	—	—
3	91,80	2,69	—	5,51	—	—	—	—	7,021
4	96,339	2,177	—	—	0,015	0,020	0,250	1,737	6,4

[1]) auch nach dem Glühen.

1 farblos; 2 bräunlich; 3 schwarz; 4 Zinnstein von Carabuco, Bolivia, in Prismen.

(Forbes, J. **1865.** 876; Phil. Mag. [4] **30.** 137). Zinnstein von Zinnwald:

SnO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	$CaCO_3$
88,04	4,49	2,78	4,30

(Petersen, J. **1866.** 920); Zinnerz von Monte Feital, Sierra d'Estrella, Portugal, enthielt 91,92 SnO_2, 8,08 Fe_2O_3 (Breithaupt, J. **1872.** 1096; J. Min. **1872.** 820); Zinnstein von Schlaggenwald:

SnO_2	SiO_2	Fe_2O_3	CaO
98,74	0,19	0,12	0,41

(Becke, J. **1877.** 1276; Min. Mitth. **1877.** 243; Z. Kryst. **2.** 316; J. Min. **1878.** 76).

Analysen.

	SnO_2	WO_3	SiO_2	CuO	Rest (Fe, Mn, Al_2O_3, MgO, CaO etc.)
1	82,00	1,08	7,20	0,32	9,40
2	76,15	0,22	9,82	0,27	13,54

1 und 2 Zinnstein von der Grube San Jacinto in San Bernardino, Kalifornien; kleine Körner (Genth, J. 1870. 1276; Ch. N. 21. 225).

Zinnstein von King County, Nordcarolina, enthielt:

SnO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Rückstand	SG.
95,176	1,455	0,277	0,020	0,218	2,841	6,956

(Bruce, J. 1884. 1917; Ch. N. 50. 209); Zinnstein aus dem Gneiss zu Irish Creek, Rockbridge County, Virginia:

SnO_2	SiO_2	Ta_2O_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	SG.
94,89	0,76	0,24	3,42	0,24	0,03	6,536 bis 6,609

(Brown, J. 1885. 2270; Z. Kryst. 10. 314); Zinnerz aus den bereits von den Etruskern betriebenen Gruben bei Lampiglia in Toskana:

SnO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$
92,40	3,49	3,34
75,18	4,00	19,64

(Charlon, J. 1877. 1277; D. 224. 653).

Chemisches Verhalten. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; bildet mit Soda auf Kohle metallisches Sn, wird durch Säuren nicht wesentlich angegriffen, von schmelzenden Alkalien indess gelöst. Sowohl natürlich vorkommendes, wie stark geglühtes SnO_2 sind entgegen der gewöhnlichen Annahme in starker HCl sehr bemerkbar lösl. (Arnold, J. 1879. 285; Ch. N. 40. 25).

Amorphes Zinndioxyd.

Bildung und Darstellung. Amorphes SnO_2 bildet sich beim Erhitzen von Sn an der Luft nahe dem Sied. von Sn, wobei dieses mit heller, weisser Flamme verbrennt (Zinnblumen, Flores Stanni). Sn überzieht sich, an der Luft geschmolzen, mit einer grauen Haut von SnO_2, welche Sn beigemengt enthält (Zinnasche). Bei längerem Glühen an der Luft wird die Zinnasche in reines SnO_2 umgewandelt. SnO_2 bildet sich ferner beim Erhitzen von Sn im Wasserdampf bei Rothglut (Gay-Lussac, A. ch. 1. 40; Regnault). Alle Zinnsäurehydrate verwandeln sich beim Glühen unter Abgabe von H_2O in SnO_2. Zinnoxydulhydrat bildet ebenfalls unter Abgabe von H_2O und Aufnahme von O SnO_2. Die Verbindungen von Sn mit S bilden beim Rösten SnO_2. Beim Erhitzen von Sn mit HgO bildet sich SnO_2 und Hg. Darstellung. 1. Durch rasches oder langsames Verbrennen von Sn. — 2. Man fällt aus $SnCl_4$ Zinnoxydhydrat mittelst K_2CO_3, Na_2CO_3

oder $(NH_4)_2CO_3$, wäscht gut aus und glüht. — 3. Man oxydirt Sn mit HNO_3 und glüht nach dem Auswaschen. — 4. Man erh. 1 Thl. Zinnfeile mit 4 Thln. HgO in einer Retorte (Berzelius). — 5. Man glüht oxalsaures Zinnoxydul in kleinen Antheilen bei Zutritt der Luft (A. Vogel jun., Ch. C. **1855**. 413). — Ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung von amorphem SnO_2 ist die Fällung einer Lsg. von Natriumstannat in der Siedehitze durch CO_2 oder durch $NaHCO_3$, letzteres nach: $Na_2SnO_3 + 2NaHCO_3 = SnO_2 + H_2O + 2Na_2CO_3$. Nach dem Trocknen bildet der Niederschlag ein schweres, äusserst feines Pulver (Austen, Ch. C. **1883**. 132; Ch. N. **46**. 286).

Eigenschaften. Weisses, äusserst zartes, leicht zerreibliches Pulver. SG. 6,64 (Berzelius), nach dem Glühen 6,89 bis 7,18 (Schroeder, P. A. **107**. 113). Strengflüssig, nicht verdampfbar, wird von konz. Säuren nicht angegriffen, ausser von konz. H_2SO_4. Hiermit bildet es eine syrupöse Masse, aus welcher H_2O alles SnO_2 abscheidet. Löst sich beim Schmelzen mit $KHSO_4$, scheidet sich aber durch H_2O wieder vollständig ab (H. Rose); wird durch Schmelzen mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 nur in geringer Menge gelöst, wohl aber vollständig durch Schmelzen mit KOH oder NaOH (H. Rose, J. **1861**. 855; P. A. **112**. 163). Löst sich beim Schmelzen mit Fluorwasserstoffkalium (W. Gibbs, J. **1864**. 686; Sill. Am. [2] **37**. 355). SnO_2 wirkt auf PCl_3 nach: $5SnO_2 + 4PCl_3 = 4SnCl_2 + SnCl_4 + 2P_2O_5$ (Michaelis, J. **1871**. 241; Jen. Z. **7**. 110; J. pr. [2] **4**. 449). Wird durch Reduktionsmittel in der Hitze zu Metall reduzirt, durch K und Na unter Feuererscheinung, durch Kohle, wird vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda ebenfalls zu Sn reduzirt, leichter mit Borax oder mit KCN; wird durch CO reduzirt (Despretz, A. ch. **43**. 222; Leplay und Laurent, A. ch. **65**. 404), ebenso durch ein Gemenge gleicher Theile CO und CO_2 (Leplay und Laurent l. c.). Nach Bell (J. **1871**. 265; Ch. N. **23**. 358, 267) wird es jedoch bei schwacher Rothglut von diesem Gemenge nicht reduzirt. Wird durch das Knallgasgebläse, ebenso durch H bei hoher T. (Clarke, Pfaff, Despretz), leicht durch schwachglühendes KCN reduzirt (Liebig), bildet mit S SnS_2 und SO_2, mit Cl $SnCl_4$ (R. Weber, J. **1861**. 148; P. A. **112**. 619).

Verwendung. SnO_2 dient in Form von Zinnasche als Polirmittel.

Zinnsäure.

Zinnsäurehydrat, Zinnoxdyhydrat.

Entsprechend der Vierwerthigkeit des Sn und seiner Analogie mit Si sind zwei Hydrate des Oxyds SnO_2 zu erwarten: $SnO(OH)_2$ und $Sn(OH)_4$. Es sind in der That beide Hydrate bekannt. Nach der sonst üblichen Nomenklatur der Säurehydrate müssten diese als Ortho- und Metazinnsäure unterschieden werden. Indessen werden diese Namen nicht zu dieser Unterscheidung gebraucht, indem Metazinnsäure zur Bezeichnung eines nicht durch verschiedenen H_2O-Gehalt bedingten, sondern einzig in seiner Art dastehenden Isomerieverhältnisses angewandt wird. Beide Hydratzustände der Zinnsäure existiren in zwei

verschiedenen Modifikationen. Die beiden zu unterscheidenden Modifikationen sind: I. Das aus $SnCl_4$-Lsg. mit Alkali gefällte Hydrat, und II. das durch Lösen von Sn in HNO_3 erhaltene Hydrat (Metazinnsäure, anomale Zinnsäure).

Geschichtliches. Mit Rücksicht auf das verschiedene chemische Verhalten des aus dem wässerigen $SnCl_4$ durch Alkalien niedergeschlagenen Zinnoxyds und des durch Einwirkung von HNO_3 auf Sn entstehenden vermuthete Berzelius 1812 zunächst, dass hier verschiedene Oxydationsstufen des Sn vorlägen, welche er von dem in der $SnCl_2$-Lsg. vorhandenen Oxydul als Sesquioxyd und Dioxyd unterschied. Davy zeigte in demselben Jahre, dass der Cl-Gehalt von $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ sich verhält wie der O-Gehalt von SnO zu dem des mit HNO_3 bereiteten Zinnoxyds, und somit das Zinnchlorid dieselbe Oxydationsstufe repräsentirt wie SnO_2. Dieser Ansicht schloss sich 1816 auch Gay-Lussac an und 1817 Berzelius selbst, der den gleichen O-Gehalt der beiden Oxydhydrate durch eigene Versuche bestätigte. Während bis dahin in der Chemie der Satz „Gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften" als „Axiom" gegolten hatte (Berzelius), lag nun der erste Fall einer Isomerie vor, dem indess bei seiner Aehnlichkeit mit den mehr physikalischen allotropen Zuständen (Dimorphie etc.) zunächst noch keine allgemeinere Bedeutung beigemessen wurde.

Wassergehalt. Das aus $SnCl_4$-Lsg. mit Alkalien gefällte Hydrat enthält lufttrocken 22,5% H_2O (Frémy, J. **1847/48**. 438; J. pr. **45**. 200; A. ch. [3] **23**. 393), 22,8% (R. Weber, J. **1864**. 242; P. A. **122**. 358). Dasselbe Hydrat über H_2SO_4 getrocknet enthält 11,2% H_2O (Frémy l. c.), 12,1 bis 12,5% (R. Weber l. c.). Diese H_2O-Gehalte entsprechen nahezu den Formeln $Sn(OH)_4$ (19,4% H_2O) und $SnO(OH)_2$ (10,8% H_2O). Auch das bei 100° getrocknete glasartige Hydrat hat nach Graham (A. **13**. 146) und Schaffner (A. **51**. 168) die Zusammensetzung $SnO(OH)_2$. Bei höherer T. (140 bis 160°) wird successive H_2O abgespalten. Das bei Oxydation von Sn durch HNO_3, sowie das durch Fällen von metazinnsaurem Natron erhaltene Metazinnsäurehydrat enthält, im Luftstrom getrocknet, 19,5% H_2O (Frémy l. c.), 21,3% (Weber), bei 55° zu farblosen, durchscheinenden, zerreiblichen Stücken getrocknet 19,36% (Thomson, A. phil. **10**. 149); über H_2SO_4 oder im Vakuum getrocknet enthält die Metazinnsäure 11,2% H_2O (R. Weber l. c.), 11,3% (Frémy). Bei höherer T. (100, 130, 150°) wird allmählich das H_2O abgespalten (Frémy, Schaffner). Das durch Einwirkung von Sn auf HNO_3 erhaltene Hydrat hat auch nach monatelangem Stehen unter H_2O nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $Sn(OH)_4$. Nach längerer Zeit trocknet dieses zu einer glasartigen Masse von muscheligem Bruch von der Zusammensetzung SnH_2O_3 (Tschermak, J. **1862**. 170; A. W. [2] **44**. 733; J. pr. **86**. 334). Zinnsäure nimmt im feuchten Raum bei 15° 3,0 bis 2,7 Mol. H_2O auf (frisch bereitet), 2,3 bis 20 (über H_2SO_4 getrocknet), 1,8 bis 1,7 (bei 100° getrocknet), 0,8 (geglüht). Metazinnsäure nimmt im feuchten Raum bei 15° 2,3 Mol. H_2O auf (frisch bereitet), 1,07 (über H_2SO_4 getrocknet), 1,5 (bei 100° getrocknet), 0,65 (geglüht) (van Bemmelen, J. **1880**. 229; B. **1880**. 1466).

Bildung. 1. Zinnsäure, normale, a-Zinnsäure wird aus $SnCl_4$-Lsg. durch Alkali gefällt (Berzelius). — 2. Man fällt

$SnCl_4$-Lsg. durch nicht überschüssiges $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ (Frémy, P. A. 55. 519). Beim Fällen mit K_2CO_3 fällt unlösl. zinnsaures Kali nieder. Man digerirt $SnCl_4$-Lsg. mit Marmorstückchen, bis die CO_2-Entwickelung sehr langsam wird, und vermischt mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion (H. Schiff, J. **1861**. 276; A. **120**. 47). — 3. Durch Kochen einer genügend verd. Lsg. von $SnCl_4$ (H. Rose, J. **1847/48**. 439; P. A. **75**. 1; J. pr. **45**. 76). — 4. Man fällt Alkalistannate vorsichtig durch Säuren (Frémy l. c.).

2. Metazinnsäure, anomale, b-Zinnsäure bildet sich bei vollständiger Oxydation von Sn durch mässig konz. HNO_3 (Berzelius). Durch HNO_3 vom SG. 1,2 wird Sn in der Kälte in $Sn(NO_3)_2$, in Zinnsäure und Metazinnsäure verwandelt. Mit konz. Säure vom SG. 1,35 erhält man bei guter Abkühlung Metazinnsäure und eine Lsg. von $Sn(NO_3)_4$ (R. Weber l. c.); beim Fällen von Kaliummetastannat-Lsg. durch Säuren (Frémy l. c.); durch Zersetzen von metazinnsaurem Natron bei 60°. Stecknadelkopfgrosse Stückchen Sn lösen sich in reiner HNO_3 mit gleichem Vol. H_2O verd. bei 2,2° langsam auf. Die vollkommen klare gelbe Lsg. wird bei gelindem Erwärmen farblos und scheidet beim Kochen Metazinnsäurehydrat aus (Hay, J. **1870**. 359; Ch. N. **22**. 298; W. L. Scott, J. **1870**. 359; Ch. N. **22**. 322). Die Ausscheidung von Metazinnsäure findet auch bei niederer T. (5° und darunter) statt, wenn die Lsg. dem Licht ausgesetzt wird (Scott, J. **1870**. 359; Ch. N. **22**. 322); ferner durch Kochen einer Lsg. von Metazinnsäure in Säuren (H. Rose l. c.), endlich beim Verdunsten der Lsg. von Metazinnsäure in HCl (R. Weber l. c.).

Eigenschaften. Die Zinnsäuren sind weisse, voluminöse, amorphe Massen, die sich im Aussehen nicht von einander unterscheiden und zu glasigen Stücken von muscheligem Bruch eintrocknen. Zinnsäurehydrat, durch Einwirkung von HNO_3 auf Sn erhalten, ist selbst nach monatelanger Berührung mit H_2O noch vollkommen amorph. Lässt man nicht völlig ausgewaschenes Hydrat längere Zeit mit H_2O stehen, so scheidet sich metallisches Sn in glänzenden, kleinen Prismen ab (Tschermak, J. **1862**. 170; A. W. [2] **44**. 733; J. pr. **86**. 334).

Thermochemische Daten. Bildung des Hydrates aus Sn, O und H_2O $(Sn, O_2, 2H_2O)$ 133490 cal.; Neutralisationswärme: $(SnO_4H_4, 4HCl\,aq)$ 3110 cal.; $(SnO_4H_4, 4NaOH\,aq)$ 9560 cal.; $(^1/_2 SnO_4H_4, 2NaOH)$ 4780 cal.; $(^1/_4 SnO_4H_4, NaOH)$ 2400 cal. (J. Thomsen, J. **1871**. 99; P. A. **143**. 493; J. **1870**. 115; P. A. **139**. 193).

Chemisches Verhalten der Zinnsäure und Metazinnsäure, sowie deren Salze. Zinnsäure und Metazinnsäure sind, obwohl von gleicher Zusammensetzung, chemisch deutlich verschiedene Körper. Der Charakter der Verbindungen bleibt erhalten beim Lösen, Wiederausfällen, bei der Salzbildung, Wiederzersetzung der Salze etc.

Verhalten der festen Hydrate. a-Zinnsäure löst sich in noch feuchtem Zustand in HNO_3. Die Lsg. setzt nach und nach Klumpen von gelatinöser Zinnsäure ab und koagulirt bei 50°. Bei Zusatz von NH_4NO_3 bleibt die Flüss. klar. Das durch Koagulation niedergeschlagene Oxyd löst sich nach dem Behandeln mit NH_3 wieder in HNO_3. b-Zinnsäure ist unlösl. in HNO_3, auch nach dem Behandeln mit NH_3. a-Zinnsäure löst sich in H_2SO_4, auch in verd., die Lsg. koagulirt nicht beim Kochen, b-Zinnsäure ist in H_2SO_4 unlösl., auch

in konz., aber das Hydrat nimmt H_2SO_4 unter Aufquellen auf. H_2O zieht die H_2SO_4 wieder aus. a-Zinnsäure ist llösl. in HCl, durch Ueberschuss nicht fällbar, die Lsg. koagulirt nicht; ebenso verhält sich das durch Koagulation aus der Lsg. von a-Zinnsäure in HNO_3 beim Kochen abgeschiedene Hydrat, b-Zinnsäure wird beinahe gar nicht von HCl gelöst, verbindet sich aber damit zu einem in HCl unlösl. Salz. Nach Abgiessen der Säure löst sich das Salz in reinem H_2O, fällt aber durch Zusatz von HCl wieder aus und löst sich wieder, nach dem Abgiessen der Säure, in H_2O. Die Lsg. des salzsauren b-Zinnoxyds in H_2O wird durch Kochen koagulirt. Beide Modifikationen der Zinnsäure werden von kaustischen und kohlensauren Alkalien gelöst und aus diesen Lsgn. durch Säuren unter Beibehaltung ihres ursprünglichen Charakters wieder ausgeschieden (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. **2.** 596). Gewöhnliche oder a-Zinnsäure ist in NaOH-Lsg. llösl. und wird durch einen Ueberschuss derselben nicht abgeschieden, Meta- oder b-Zinnsäure wird aus ihrer nicht zu verd. sauren, sowie aus alkalischen Lsgn. durch NaOH vollständig als Na-Salz gefällt. Der Niederschlag ist llösl. in H_2O, unlösl. in verd. NaOH-Lsg. und in schwachem Weingeist. Getrocknet bildet er eine weisse, gummiartige Masse, welche gepulvert und mit HCl behandelt sich in HCl löst. a-Zinnsäure ist llösl. in HCl vom SG. 1,1. Aus der Lsg. verflüchtigt sich bei der Dest. alles Sn in Form von $SnCl_4$. Die HCl-Verbindung der Metazinnsäure (b-Zinnsäure) ist in HCl von 1,1 SG. unlösl. und kann durch Waschen mit derselben rein erhalten werden. Sie ist in H_2O lösl. Die gelbe Farbe rührt von Verunreinigungen (HNO_3, Fe etc.) her. Die Lsg. zersetzt sich rasch, um so schneller, je verdünnter sie ist und je weniger freie Säure sie enthält. Auch die feste Verbindung erleidet eine ähnliche Zersetzung und wird unlösl. Durch HCl wird die frischbereitete, nicht getrocknete Metazinnsäure allmählich in Zinnsäure verwandelt, entsprechend der Quantität der HCl, der Zeit und der T. Die Umwandlung betrug bei gewöhnlicher T. 77%, bei 55° 34,8%, bei 100° 75%, bei gleicher T. nach 1 Tag 25,2%, nach 2 Tagen 34,8%. 1 g Metazinnsäure ging durch 6tägige Behandlung mit 35 g starker HCl bei 100° vollständig in Zinnsäure über. Die Lsgn. beider Zinnsäuren bilden mit H_2S Niederschläge von SnS mit den entsprechenden Zinnoxydhydraten (Barfoed, J. **1867.** 270; J. pr. **101.** 368). Die Metazinnsäure hat schwächere basische Eigenschaften als die Zinnsäure. Metazinnchlorid wird schon beim Verdunsten seiner Lsg. über H_2SO_4 zersetzt, in derselben Weise zersetzt sich beim Trocknen der durch HCl aus einer solchen Lsg. gefällte Niederschlag.

Verhalten der salzsauren (und anderen) Lösungen. Die Lsg. von $SnCl_4$ oder Zinnsäurehydrat (also von Oxyd a) gibt mit verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3AsO_4 selbst nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Mit H_3PO_4 erstarrt sie nach einigen Tagen zu einer farblosen Gallerte. Eine Lsg. von H_3AsO_3 gibt damit nach längerer Zeit eine bedeutende Fällung; nur bei Verdünnung von $SnCl_4$ mit einer sehr grossen Menge H_2O bringt verd. H_2SO_4 einen Niederschlag hervor, der sich auf Zusatz von HCl sogleich löst. In der HCl-Lsg. des Oxyds b, selbst mit viel HCl versetzt, bringt verd. H_2SO_4 einen starken Niederschlag hervor, aus Metazinnsulfat bestehend, das durch warmes H_2O in H_2SO_4 und b-Zinnsäure zersetzt wird. Das Oxyd b-Zinnsäure hat hierbei

seine ursprünglichen Eigenschaften behalten. Der Metazinnsulfatniederschlag löst sich, mit HCl oder HNO_3 erh., nach Zusatz von H_2O auf. In der Lsg. entsteht nach einiger Zeit eine starke Fällung. Die Lsg. von Oxyd b in möglichst wenig HCl gibt mit H_3PO_4 keinen, mit H_3AsO_4 nach einigen Stunden einen starken weissen Niederschlag. Beide Modifikationen werden aus ihren Lsgn. in Säure (wenn verd.) durch Kochen gefällt und vollständig abgeschieden, um so schneller, je weniger freie Säure vorhanden ist. Es schlägt sich hierbei die ursprünglich angewandte Modifikation des Oxyds wieder nieder. Zusatz von Weinsäure verhindert bei der Salzlsg. des Oxyds a die Fällung durch NH_3, für Oxyd b ist dies nicht der Fall. $AgNO_3$ im Ueberschuss zu einer Lsg. von Oxyd a oder b gesetzt, gibt bei beiden einen Niederschlag. Derjenige des Oxyds a löst sich im Ueberschuss vollständig auf, aus dem des Oxyds b wird durch NH_3 nur AgCl gelöst unter Zurücklassung von SnO_2. Galläpfelaufguss gibt mit der salzsauren Lsg. von Oxyd a keinen, mit der von Oxyd b nach einigen Stunden einen weisslichgelben Niederschlag. K_2CO_3 bringt in der salzsauren Lsg. von Oxyd a unter Aufbrausen einen starken voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss löst, in der von Oxyd b einen im Ueberschuss unlösl. Niederschlag hervor. Beide Modifikationen (a und b) sind in KOH- und NaOH-Lsg. lösl. Die frisch bereiteten Lsgn. enthalten jede Modifikation in ihrem eigenthümlichen Zustand. Die Lsg. des Oxyds b in Kalilauge wird durch Zusatz von viel KOH gefällt, der Niederschlag verschwindet auf Zusatz von H_2O. Er hat die Zusammensetzung $K_2O.Sn_7O_{14}.3H_2O$ (H. Rose l. c.). Das Verhalten von $SnCl_4$-Lsg. und Metazinnchlorid gegen verd. H_2SO_4 ist ziemlich gleich, so dass eine Unterscheidung der beiden Säuren sich darauf nicht gründen lässt (R. Weber l. c.). Bei der Dest. einer wässerigen Lsg. von $SnCl_4$ (salzsaures a-Zinnoxyd) geht, nachdem H_2O und etwas HCl entwichen ist fast alles $SnCl_4$ über, es bleibt nur etwas SnO_2 übrig. Zusatz von konz. H_2SO_4 hindert die Verflüchtigung von $SnCl_4$ nicht und zersetzt dasselbe nicht. Beim Abdampfen bis zum Sied. von H_2SO_4 verdampft mit letzterer auch H_2O-freies $SnCl_4$ und etwas $Sn(SO_4)_2$ hinterbleibt. Selbst ein Zusatz von HNO_3 hindert die Verflüchtigung von $SnCl_4$ nicht, und während zuerst mit den Wasserdämpfen $SnCl_4$ und HNO_3 übergehen, verdampft bei stärkerem Erhitzen H_2O-freies $SnCl_4$ und etwas SnO_2 bleibt zurück. Wird hingegen die reine salzsaure Lsg. des Oxyds b (Metazinnsäure) der Dest. unterworfen, so trübt sie sich und es geht zuerst nur HCl und erst, wenn der Retortenrückstand fast trocken geworden ist, etwas $SnCl_4$ über; die mit viel HCl versetzte Lsg. verhält sich ebenso. Auf Zusatz von konz. H_2SO_4 entsteht sofort ein dicker Niederschlag und bei der Dest. geht nur HCl und zuletzt H_2SO_4 über, während $Sn(SO_4)_2$ zurückbleibt. Auch nach Zusatz von HNO_3 geht bei der Dest. erst, wenn der Rückstand in der Retorte ganz dick geworden, eine geringe Menge $SnCl_4$ über (H. Rose l. c.). Normales $SnCl_4$ wird durch Auflösen in viel H_2O zu Metazinnchlorid, welches mit H_2S gelbbraunes Metazinnsulfid liefert. Die Umwandlung wird durch viel freie Säure beeinträchtigt. Aus der verd. Lsg. in Königswasser erhält man je nach dem Verhältniss von HCl zu HNO_3 wechselnde Gemenge von Zinnsulfid und Metazinnsulfid (Scheerer, J. **1871**. 937; J. pr. [2] 3. 472).

Metazinnsaures Kali wird erhalten durch Lösen von Metazinn-

säure in kalter verd. KOH-Lsg. unter Zusatz von festem KOH, wobei sich das Salz als weisser, körniger Niederschlag ausscheidet. Die nach dem Trocknen harzig durchscheinende Masse ist in H_2O zu einer alkalischen Flüss. lösl., welche beim Verdampfen nicht kryst. und auf Zusatz von Säure einen Niederschlag von (in HNO_3 unlösl.) Metazinnsäure gibt. Metazinnsaures Kali geht, mit einem Ueberschuss von KOH erh., oder mehrere Tage damit in Berührung gelassen, in zinnsaures Kali über. Das bei 130° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $K_2O.Sn_5O_{10}.4H_2O$. Es wird durch Glühen entwässert und zersetzt. Aus dem geglühten Salz löst H_2O KOH und nur sehr wenig Metazinnsäure. Zinnsaures Kali hingegen verliert durch Erhitzen bis zum Rothglühen seine Löslichkeit in H_2O nicht, und Säuren scheiden noch nach dem Glühen hieraus Zinnsäure ab, die in HNO_3 vollkommen lösl. ist. Beim Lösen der Metazinnsäurehydrate in Alkali und Fällen durch eine Säure erhält man Metazinnsäure, die in HNO_3 unlösl. ist, aber die besondere Eigenschaft hat, sich in NH_3 zu lösen (Frémy, J. **1847/48**. 438; J. pr. **45**. 200; A. ch. [3] **23**. 393).

Umwandlung der beiden Zinnsäure-Modifikationen in einander. Während die beiden Modifikationen beim Lösen und Wiederausfällen etc. mit grosser Beständigkeit ihren Charakter beibehalten, findet unter gewissen Bedingungen eine Umwandlung in einander statt. Der Uebergang von Metazinnsäure in Zinnsäure erfolgt durch Behandeln mit starker HCl und Eindampfen zur Trockne nach dem Abgiessen der Säure (Berzelius l. c., Löwenthal); die Umwandlung ist proportional der Zeit, der Menge der Säure und der T. (Barfoed l. c.). Durch Erhitzen von Metazinnsäurehydrat mit viel überschüssigem KOH oder NaOH bildet sich zinnsaures Salz (H. Rose l. c.). Der Uebergang von Zinnsäure in Metazinnsäure findet statt beim Trocknen von Zinnsäurehydrat bei gewöhnlicher T. (Frémy l. c., Barfoed l. c.) oder im Vakuum (Graham) oder beim Verweilen selbst unter H_2O (Barfoed l. c.), durch Trocknen von Zinnsäurehydrat bei höherer T. (Frémy l. c.), durch Kochen von $SnCl_4$-Lsg. mit HNO_3, bis die HCl fast ganz ausgetrieben ist (H. Rose l. c.). Bei langer Einwirkung von Luft auf eine Lsg. von $SnCl_2$ in KOH entsteht a-Oxyd, welches sich aber in dem Maasse, als sich K_2CO_3 bildet, als b-Hydrat abscheidet (H. Rose l. c.). Durch Kochen von $SnCl_4$ mit überschüssiger HCl bildet sich allmählich Metazinnchlorid. $SnCl_4$ wird durch viel H_2O zersetzt. Bringt man eine konz. $SnCl_4$-Lsg. mit viel H_2O zusammen, so setzt sich selbst bei Gegenwart freier Säure nach einiger Zeit eine weisse Fällung von Zinnoxydhydrat ab. Die überstehende Flüss. enthält jedoch stets etwas Zinnsäure gelöst, um so mehr, je geringer die Verdünnung war (Casselmann, J. **1852**. 393; A. **83**. 257). Kocht man Metazinnsäure (frisch bereitet aus Sn und HNO_3) mit HCl vom SG. 1,11 in mässiger Quantität einige Minuten lang, so löst sich eine Menge Zn auf, bei Anwendung von mehr HCl ziemlich alles. Die wässerige Lsg. des Rückstandes wird von HCl nicht vollständig gefällt. Mit konz. H_2SO_4 erh. löst sich Metazinnsäure vollständig zu Stannisulfat. Die Flüss. in kaltes H_2O gegossen, gibt zuerst eine Lsg. von Stannisulfat, dann einen Niederschlag von Orthozinnsäure (Allen, J. **1872**. 256; Soc. [2] **10**. 274).

$SnCl_4$-Lsg. zeigte nach 6 Jahren die Reaktionen einer Lsg. von Oxyd b; nach 2 Jahren war die Umänderung noch nicht eingetreten.

$SnCl_4$-Lsg. mit viel HCl versetzt, so dass beim Kochen keine Fällung eintritt, und längere Zeit gekocht, zeigt dann die Reaktion von Oxyd b, ebenso $SnCl_4$-Lsg., mit KOH bis zur klaren Lsg. versetzt, nach längerem Stehen (H. Rose l. c.). Löwenthal untersuchte die Umwandlung von $SnCl_4$ (a-Oxyd) in Metazinnchlorid durch die Fällung, welche dieselbe mit $K_4Fe(CN)_6$ erzeugte. Je älter eine solche Lsg. ist, desto weniger von derselben gebraucht man, um dieselbe Menge $K_4Fe(CN)_6$ zu binden. Die Anwesenheit von Weinsäure hindert diese allmähliche Umwandlung. In konz. Lsg. geht sie ferner langsamer vor sich als in verdünnter. Ein empfindliches Reagens auf Metazinnsäure in salzsaurer Lsg. ist $SnCl_2$, welches mit Metazinnsäure eine gelbe Färbung hervorruft (Löwenthal, J. **1859.** 198; J. pr. **77.** 321).

Ueber die Ursache der Verschiedenheit der beiden Zinnoxydhydrate sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Frémy unterschied (J. pr. **45.** 200) die beiden Modifikationen der Zinnsäure als polymer, nämlich als die Hydrate der Oxyde SnO_2 und Sn_3O_6. Veranlassung gab die Analyse der K- und Na-Verbindungen. Weber untersuchte die Zusammensetzung der Hydrate der Zinnsäure und der Metazinnsäure und deren Salze und fand dieselbe gleich. Die lufttrockenen Säuren entsprechen annähernd der Formel $SnO_2.2H_2O$. $[Sn.(OH)_4]$, die über H_2SO_4 getrockneten sind $SnO_2.H_2O.[SnO.(OH)_2]$. Auch die Zusammensetzung der Alkalisalze ist nahezu gleich. Er folgert hieraus, dass der Metazinnsäure keine polymere Formel beizulegen ist (R. Weber, J. **1884.** 242; P. A. **122.** 358). H. Rose sieht die Verschiedenheit der a- und b-Zinnsäure nicht als von der Sättigungskapazität der Säuren herrührend an (J. **1847/48.** 439; J. pr. **45.** 76) und deutet die Verschiedenheit dadurch, dass die Lsg. des a-Oxyds in HCl $SnCl_4$, die des b-Oxyds salzsaures Zinnoxyd enthalte (H. Rose, J. **1858.** 184; A. B. **1858.** 621; J. pr. **76.** 137). Wittstein nimmt zur Erklärung der Verschiedenheit der Modifikationen der Zinnsäure (a-Oxyd) und Metazinnsäure (b-Oxyd) an, dass ersteres amorph, letzteres krystallin. sei (J. **1850.** 321; Rep. Pharm. [3] 5. 313). Metazinnsäure soll eine kolloidale Modifikation der Zinnsäure sein (van Bemmelen, Ch. C. 1888. **2.** 1256; R. **7.** 87). Hingegen nimmt Musculus in Uebereinstimmung mit Frémy die Modifikationen als die polymeren Verbindungen $SnO_2.H_2O$ und $Sn_5O_{10}.5H_2O$ an und glaubt diese Annahme durch Darstellung intermediärer (polymerer) Hydrate stützen zu können. Das durch Fällung von $SnCl_4$-Lsg. mittelst NH_3 frisch bereitete Hydrat ist in konz. HCl und HNO_3, sowie in KOH llösl. und wird daraus durch überschüssige Kalilauge als kryst. Salz gefällt. Nach mehrstündigem Aufbewahren unter H_2O hat es die Löslichkeit in HNO_3 verloren und gibt in KOH-Lsg. mit überschüssigem KOH einen amorphen Niederschlag. Nach mehreren Tagen ist das Hydrat auch in HCl unlösl, wohl aber noch lösl. in KOH-Lsg. Von der Metazinnsäure unterscheiden sich die beiden Hydrate dadurch, dass sie bei Gegenwart von Alkalichloriden in konz. HCl und HNO_3 lösl. sind. Bei der Behandlung von Metazinnsäure mit konz. kochender Kalilauge bilden sich zuerst die dritten und zweiten Hydrate und deren K-Salze. Erst bei sehr konz. Lsg. bilden sich Kryst. von gewöhnlichem zinnsaurem Kali. Den Säuren werden die Formeln beigelegt: $H_2Sn_2O_6$ für das zweite Hydrat, $H_3Sn_3O_9$ für das dritte Hydrat (Musculus, J. **1867.** 270; C. r. **65.** 961). Vignon nimmt eine Reihe von Zinnsäuren an, deren

erstes Glied die lösl., deren letztes Glied die calcinirte Säure ist. Dieselben bilden sich durch Polymerisation, indem die Zinnsäure sich mit einer gewissen Anzahl als Base funktionirender Mol. sättigt. Die Umwandlung der frisch bereiteten Zinnsäure in diese mehr oder weniger ges. zeigt sich an durch die Abnahme der Reaktionswärme gegen KOH (Vignon, Ch. C. 1889. 2. 68; C. r. **108**. 1049).

Kolloidale Zinnsäure.

In ähnlicher Weise wie von der Kieselsäure ist auch von Zinnsäure eine kolloidale Form bekannt. Sowohl Zinnsäure als auch Metazinnsäure lassen sich in den kolloiden Zustand überführen. Eine Lsg. von gefällter gallertartiger Zinnsäure in wässerigem $SnCl_4$ hinterlässt auf dem Dialysator reines Zinnoxydhydrat als durchscheinende, gallertartige Masse, unlösl. in H_2O und lösl. in verd. HCl. Auch die in H_2O lösl. Verbindung des mit HNO_3 dargestellten Zinnoxyd mit wenig HCl gibt auf dem Dialysator in H_2O und Säuren gallertartiges Zinnoxydhydrat (Graham, J. **1861**. 76; Phil. Trans. **1861**. 183; A. **121**. 1; Z. **1862**. 69, 103).

Flüss. Zinnsäure wird durch Dialyse von $SnCl_4$ nach Zusatz von KOH oder durch Dialyse von zinnsaurem Natron nach Zusatz von HCl erhalten. In beiden Fällen bildet sich zuerst eine Gallerte, welche mit dem allmählichen Austritt der Salze durch die geringe Menge des bleibenden freien Alkalis wieder in Lsg. geht; letzteres wird durch fortgesetzte Diffusion, am leichtesten bei Zusatz einiger Tropfen J-Lsg. ebenfalls entfernt. Die flüss. Zinnsäure geht beim Erhitzen in flüssige Metazinnsäure über. Beide Lsgn. werden durch kleine Mengen von HCl oder Salzen mit Leichtigkeit zum Gelatiniren gebracht, und umgekehrt wird die gallertartige Zinnsäure durch freies Alkali schon bei gewöhnlicher T. wieder in flüss. verwandelt. Aus der lösl. Zinnsäure lassen sich mit Alk. analoge Verbindungen erhalten wie bei der Kieselsäure (siehe daselbst) (Graham, J. **1864**. 175; C. r. **59**. 174; Soc. [2] **2**. 318; P. A. **123**. 529; J. pr. **94**. 342; A. ch. [4] **3**. 121; Bl. [2] **2**. 178).

Die Hydrogele der Zinnsäure verlieren ihren H_2O-Gehalt mit kontinuirlich abnehmender Geschwindigkeit. Hydrogel der Metazinnsäure zeigt, wie alle Kolloide, keine bestimmte Löslichkeit in Alkalien und absorbirt unbestimmte Quantitäten davon, die in keinem molekularen Verhältniss stehen (van Bemmelen, Ch. C. 1888. **2**. 1256; R. **7**. 87).

Zinnoxydul.

Zinnmonoxyd, Stannooxyd.

SnO; MG. 134,76; 100 Thle. enthalten 88,16 Sn, 11,84 O.

Bildung und Darstellung. Man fällt die wässerige Lsg. von $SnCl_2$ durch Ueberschuss von K_2CO_3 als Stannohydroxyd, wäscht unter Luftabschluss mit ausgekochtem H_2O, trocknet bei höchstens 80° und entwässert durch Erhitzen in einer Atm. von H oder CO_2 (Berzelius, Longi, Ch. C. **1886**. 34; A. P. [3] **23**. 811). — Man fällt aus $SnCl_2$ durch überschüssiges NH_3 Hydrat, welches durch Kochen unter der

Lsg. allmählich in SnO übergeht und durch schnelles Filtriren und Trocknen von der Flüss. getrennt wird (Gay-Lussac, A. ch. 1. 40). — Stannohydroxyd mit einer zur Lsg. nicht hinreichenden Menge KOH gekocht verwandelt sich in schwarzes kryst. SnO (Frémy, A. ch. [3] 12. 460). — Stannohydroxyd, bei 56° mit einer Lsg. von SnO in wenig überschüssiger Essigsäure vom SG. 1,06 digerirt, verwandelt sich in rothe Krystallkörner von SnO (Roth, A. 60. 214). — SnO bildet sich ferner durch Glühen von oxalsaurem Zinnoxydul bei Luftabschluss (Liebig, J. 1855. 394; A. 95. 116). Dieses Oxydul kann jedoch bis zu 4% CO_2 enthalten, die nur bei sehr heftiger Hitze ausgetrieben werden (A. Vogel jun., J. 1855. 394). Man erhält SnO ferner beim Schmelzen eines Gemenges von 1 Aeq. $SnCl_2$ und 1 Aeq. Na_2CO_3 unter Umrühren, bis die Masse schwarz geworden ist. Nach dem Erkalten wird das gebildete NaCl durch kochendes H_2O ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet (Sandal, Phil. Mag. 12. 216; J. pr. 14. 254). Diese Methode wird von Böttcher (A. 29. 87) sehr empfohlen. — Bildet sich kryst. durch Einwirkung von KCN auf ein gelöstes SnO-Salz. Man erhält zuerst einen amorphen Niederschlag, der bei mehrtägigem Kochen krystallinisch wird. Bläulichweisses, wie Graphit abfärbendes Pulver, mikroskopisch aus Octaëdern bestehend, geht an der Luft erh. in SnO_2 über (Varenne, J. 1879. 285; C. r. 89. 361). Bildet sich in grosser Menge bei der Einwirkung von Sn auf verd. HNO_3 (Maumené, J. 1881. 278; Bl. [2] 35. 598; Ch. N. 43. 284; Tommasi, Ch. N. 44. 23; Maumené, Ch. N. 44. 59). Durch Einwirkung von $SnCl_2$, HCl, KOH auf Stannohydroxyd wird ebenfalls SnO erhalten. Das Hydrat ist ein weisses Pulver, welches in H_2O suspendirt lange Zeit gekocht werden kann, ohne sein Aussehen zu verändern. Bei Hinzufügung eines kleinen Krystalls von $SnCl_2$ färbt sich die Masse fast augenblicklich rosaroth und nach wenigen Minuten hat sich das Hydrat in H_2O-freies SnO verwandelt. Das hinzugefügte $SnCl_2$ bildet mit überschüssigem Oxydul ein Oxychlorür (Ditte), welches durch kochendes H_2O in kryst. Oxydul, freie HCl und $SnCl_2$ zersetzt wird, wonach sich diese Reaktion wiederholt, so dass eine kleine Menge $SnCl_2$ das ganze SnO zur Abscheidung bringt. Bei Zusatz von HCl bildet sich $SnCl_2$, das in genannter Weise wirkt. Bei Zusatz von NH_4Cl findet nach einiger Zeit die theilweise Dissociation desselben statt und die freie HCl bringt durch Bildung von $SnCl_2$ das Oxyd zur Abscheidung. Auch $C_2H_4O_2$ veranlasst den gleichen Vorgang, indem sich ein durch kochendes H_2O zersetzbares basisches Acetat bildet. H_2SO_4 wirkt dagegen nicht in analoger Weise, da das sich bildende basische Sulfat durch kochendes H_2O nicht mehr zersetzt wird.

Sehr verd. Kalilauge löst von überschüssigem Stannohydroxyd eine kleine Quantität und nach mehrtägigem Stehen scheiden sich metallisch glänzende Kryst. des H_2O-freien Oxyduls ab. Aus einer mässig konz. Kalilauge (4,5 KOH auf 100 H_2O), in der Kälte mit Stannohydroxyd ges., scheiden sich erst beim Konzentriren durch Kochen Kryst. von K_4SnO_4 ab. Eine Lsg. von 8,5 KOH auf 100 H_2O mit Stannohydroxyd ges. scheidet schon nach einigen Stunden schwarzblaue Blättchen von SnO ab. Die filtr. Lsg. gibt beim Eindampfen Kryst. von K_4SnO_4. Aehnlich wirken KOH-reichere Lsgn. bis zu 39 KOH auf 100 H_2O. Bei 39 KOH auf 100 H_2O mengt sich dem SnO

Sn bei. In ganz konz. Lsg. (50 KOH auf 100 H_2O) scheidet sich nur wenig SnO und viel kryst. Sn ab. NH_3 wirkt nicht auf Stannohydroxyd ein (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145).

Eigenschaften. Schwarzes, blauschwarzes oder schiefergraues Pulver (Berzelius l. c.); SG. 6,666. Das durch Kochen mit KOH erhaltene hat das SG. 6,11 und kryst. regulär in Würfeln (Nordenskjöld, P. A. **114**. 612). Das aus sehr verd. Lsgn. von Stannohydroxyd in KOH abgeschiedene SnO bildet schwarze, metallglänzende Kryst.; SG. 6,600 bei 0°; aus konzentrirteren Lsgn. blauviolette Kryst., SG. 6,3254; aus kochender NH_4Cl-Lsg. dunkelgrüne, dünne Flitterchen, SG. 6,1083 bis 5,9797 (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145). Das aus alkalischer Lsg. abgeschiedene SnO verändert sich bei 300 bis 310° nicht. Bei Rothglut bildet es unter Dekrepitiren theilweise Sn und SnO_2 (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145). Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher T. nicht, verwandelt sich beim Erhitzen leicht, in Berührung mit einem glühenden Körper unter Feuererscheinung in SnO_2. Wird durch C und H in der Glühhitze, durch K schon bei geringer Erwärmung zu Sn reduzirt. SnO verglimmt im Cl-Gas zu SnO_2 und $SnCl_4$ (R. Weber, J. **1861**. 147; P. A. **112**. 619). Bildet mit S SnS_2 und SO_2, gibt beim Kochen mit wenig KOH Sn und SnO_2; löst sich langsam in kochender NH_4Cl-Lsg. SnO reduzirt CO_2 beim Erhitzen zu CO (A. Wagner, J. **1879**. 1034; Fr. **1879**. 552, 559). SnO in alkalischer Lsg. reduzirt Fehling'sche Lsg. (Terreil, J. **1862**. 597; Bl. **1862**. 64; Ch. C. **1863**. 190).

Zinnoxydulhydrat.

Stannohydroxyd.

Eine Verbindung $Sn(OH)_2$ ist nicht bekannt. Beim Vermischen einer $SnCl_2$-Lsg. mit K_2CO_3, Na_2CO_3 oder NH_3 scheidet sich ein Niederschlag aus, der nach dem Trocknen die Zusammensetzung **$2SnO,H_2O$** hat (Schaffner, A. **51**. 168). Weisses Pulver, das an der Luft allmählich in Oxydhydrat übergeht, zersetzt sich beim Kochen mit konz. KOH in Sn und zinnsaures Kali, während sich bei vorsichtigem Digeriren hierbei kryst. SnO bildet. Auf Zusatz von $SnCl_2$, HCl, NH_4Cl, KOH entstehen nach und nach die Oxychlorüre $SnCl_2.4SnO.6H_2O$ und $2SnCl_2.3SnO.6H_2O$, ferner $SnCl_2.SnO.4H_2O$, welches letztere durch Kochen mit dem sauren H_2O in kryst. SnO zerfällt. Dasselbe findet nur langsamer auf Zusatz von $(NH_4)Cl$ oder Essigsäure statt. H_2SO_4 bildet ein basisches Oxydulsulfat, welches nicht mit H_2O zersetzt wird, NH_3 wirkt nicht ein (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145; vergl. unter SnO). Beim Einleiten von NO in eine alkalische Lsg. von Stannohydroxyd (Kaliumstannit) bildet sich untersalpetrigsaures Kali (Divers und Tamemasa-Haga, J. **1885**. 419; Soc. **47**. 361).

Zinntrioxyd SnO_3 oder $H_2Sn_2O_7$. Behandelt man eine ges. Lsg. von $SnCl_2$ in H_2O, welche genügend HCl enthält, um die Zersetzung von $SnCl_2$ zu verhindern, bei gewöhnlicher T. mit einem Ueberschuss

von BaO_2, so erhält man eine trübe Flüss., in welcher sich SnO_3 im kolloidalen Zustand befindet. Durch Dialyse kann $BaCl_2$ entfernt werden, und beim Eindampfen auf dem Wasserbad bleibt SnO_3 oder $H_2Sn_2O_7$ als weisse Masse zurück. Die Bildung erfolgt nach: $SnCl_2 + BaO_2 = SnOCl_2 + BaO$, $SnOCl_2 + BaO_2 = SnO_3 + BaCl_2$ (Spring, Ch. C. 1889. **1**. 340; Bl. **51**. 180).

SnO_4? In einer Kupferschmelzofen-Schlacke fand Cameron (J. **1851**. 355; G. **1851**. 125) vierseitige Prismen vom SG. 2,8 bis 3,0, durch Säuren nicht angreifbar, für welche er die Formel SnO_4 annehmen zu müssen glaubt.

Zinnsesquioxyd Sn_2O_3. Berzelius glaubte anfangs, dass eine der isomeren Zinnsäuren eine Sesquioxydverbindung von Sn sei (siehe oben Zinnsäure, Geschichtliches). Ein Sesquioxydhydrat ist indess 1832 von Fuchs entdeckt worden. Man erhält dasselbe durch Kochen von überschüssiger $SnCl_2$-Lsg. mit frischgefälltem $Fe_2(OH)_6$ oder $Mn_2(OH)_6$ als Niederschlag (Fuchs, Kastn. **23**. 368), oder man mischt $SnCl_2$-Lsg. mit Fe_2Cl_6-Lsg. und fällt, wenn die Farbe von Gelb in Grün umgeschlagen ist, durch nicht überschüssiges $CaCO_3$ (Fuchs, J. pr. **5**. 318), oder man vermischt eine mit NH_3 möglichst neutralisirte $SnCl_2$-Lsg. im Ueberschuss mit dunkelrother basischer Fe_2Cl_6-Lsg. und erw. auf 60°. Unter allmählicher Entfärbung fällt Zinnsesquioxydhydrat aus (Berzelius, P. A. **28**. 443), weiss mit einem Stich ins Gelbliche (Fuchs). Der schleimige, sauber auszuwaschende Niederschlag trocknet zu gelben, durchscheinenden Körnern, die bei Luftabschluss geglüht schwarz werden. Löst sich vollständig in NH_3, ist also kein Gemenge von SnO_2 und SnO, da letzteres sich nicht in NH_3 löst (Berzelius).

Zinnsaures Zinnoxydul $SnO_2.SnO$. Das Zinnsesquioxyd Sn_2O_3 kann auch aufgefasst werden als zinnsaures Zinnoxydul $O{=}Sn{=}O_2{=}Sn$ und es scheinen auch andere (saure) zinnsaure Zinnoxydulverbindungen zu existiren.

Zinnsaures Zinnoxydul $SnO.20SnO_2$ wird erhalten, wenn entwässerte Zinnsäure mit $SnCl_2$-Lsg. in der Kälte behandelt wird. Chokoladebraunes Pulver, welches von HCl kaum, von HNO_3 und konz. H_2SO_4 beim Kochen angegriffen wird, löst sich in schmelzendem KOH zu zinnsaurem Kali (Schiff, J. **1861**. 276; A. P. **120**. 53).

Zinnsaures Zinnoxydulhydrat $SnO.6SnO_2.5H_2O$ entsteht durch Digeriren von Zinnsäurehydrat mit $SnCl_2$. Orangegelber Niederschlag (Schiff l. c.).

Metazinnsaures Zinnoxydul $SnO.7SnO_2$ entsteht durch Digeriren von Metazinnsäurehydrat mit $SnCl_2$-Lsg. und Erhitzen in einem CO_2- oder N-Strom (Schiff l. c.; vergl. Frémy, A. ch. [3] **12**. 478; Tschermak, A. W. [2] **44**. 734) oder durch Glühen von Metazinnsäure in einer CO_2- oder NH_3-Atm.

Metazinnsaures Zinnoxydulhydrat $SnO.6SnO_2.9H_2O$ wird erhalten, wenn Metazinnsäurehydrat mit $SnCl_2$ bei gewöhnlicher T. (bis 50°) behandelt wird. An der Luft erh., wird der orangefarbene Niederschlag weiss (Metazinnsäurebildung). HNO_3 bildet damit Metazinnsäure. In KOH und HCl lösl. Zusammensetzung nach Frémy (l. c.): $SnO.3SnO_2.3H_2O$, nach Tschermak, lufttrocken $SnO.6SnO_2.9H_2O$, nach Schiff (l. c.) bei 85° getrocknet $SnO.6SnO_2.4H_2O$.

Zinn und Chlor.

Sn bildet mit Cl die beiden Verbindungen Zinntetrachlorid $SnCl_4$ und Zinnchlorür $SnCl_2$.

Zinntetrachlorid.

Stannichlorid, Zinnchlorid, Zweifach-Chlorzinn.

$SnCl_4$; MG. 260,28; 100 Thle. enthalten 45,64 Sn, 54,36 Cl.

Geschichtliches. Die rauchende Verbindung des Sn mit Cl erhielt zuerst Libavius durch Dest. von Sn oder Zinnamalgam mit $HgCl_2$. Er nennt sie Liquor oder spiritus argenti vivi sublimati (Libavius, Praxis alchymiae 1605; Syntagma selectorum arcanorum 1611). Später wurde diese Flüss. gewöhnlich als Spiritus fumans Libavii, auch als Fumigatorium perpetuum joviale bezeichnet. Schon Demachy wusste 1770, dass sie mit wenig H_2O zu einer kryst. Masse erstarrt. Die Auflösung von Sn in Königswasser ist seit ungefähr 1630 allgemeiner bekannt, seitdem Drebbel ihre Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte (Kopp, Gesch. **4.** 130).

Bildung und Darstellung. $SnCl_4$ bildet sich bei Einwirkung von Cl auf geschmolzenes Sn. Stanniol entzündet sich in Cl nach einiger Zeit von selbst und geht unter Feuererscheinung in $SnCl_4$ über. Auch von ganz trockenem Cl, welches Na nicht mehr angreift, wird Stanniol rasch und unter Wärmeentwickelung in $SnCl_4$ übergeführt (Cowper, J. **1883.** 279; Soc. **43.** 153; Ch. N. **47.** 70). Auch $SnCl_2$ verbindet sich bei gewöhnlicher T. mit Cl zu $SnCl_4$. Sn mit $HgCl_2$ erh. verflüchtigt sich als $SnCl_4$ (Libavius). $SnCl_4$ bildet sich durch Einwirkung von PCl_5 auf Sn nach: $Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3$ (Goldschmidt, J. **1881.** 188; Ch. C. **1881.** 489). $SnCl_2$ bildet beim Erhitzen mit S oder Se $SnCl_4$ neben SnS bezw. SnSe. $SnCl_4$ entsteht ferner beim Ueberleiten von CCl_4 über auf Rothglut erh. SnO_2. Statt CCl_4 kann auch eine Mischung von Cl und CO_2 angewandt werden, welche vorher über glühende Kohle geleitet wird (C. W. Watts und Ch. Bell, J. **1878.** 192; Soc. **33.** 442). Zur Darstellung leitet man trockenes Cl über in einer Retorte befindliches geschmolzenes Sn und reinigt das Destillat durch Schütteln mit Zinnfeile und Rektifiziren. Die Leichtigkeit, mit welcher Sn auf SO_3HCl einwirkt: $Sn + 4SO_3HCl = SnCl_4 + 2SO_2 + 2H_2SO_4$, lässt sich zur Darstellung von $SnCl_4$ benützen. Man leitet HCl zu mit rauchender H_2SO_4 übergossenem Sn, worauf bei Dest. reichlich $SnCl_4$ übergeht (Heumann und Köhler, J. **1882.** 233; B. **1882.** 416), oder man dest. NaCl mit $Sn(SO_4)_2$ (v. Kraskowitz, P. A. **35.** 518) oder eine konz. Lsg. von $SnCl_4$ mit konz. H_2SO_4 (J. Davy). Möglichst reines $SnCl_2$ (Fe- und sulfatfrei) wird in rauchender HCl gelöst und sodann auf je 0,5 kg $SnCl_4$ im Maximum 90 g $KClO_3$ zugesetzt, bis die Flüss. gelb wird (Bronner, J. **1873.** 1024; D. **209.** 77).

Physikalische Eigenschaften. Farblose, dünne Flüss., an der Luft rauchend. SG. 2,22671 bei 0° (Pierre, J. **1847/48**. 60; A. ch. [3] **19**. 193; A. **64**. 160), 2,234 bei 15° (Gerlach, J. **1865**. 237; D. **178**. 49), 2,27875 bei 0° (H_2O von $+4° = 1$) (Thorpe, J. **1878**. 18; Soc. **37**. 331). Ausdehnung $v = 1 + 0,0011328t + 0,00000091171t^2 + 0,0000000075798t^3$ von $-19,1°$ bis 112,6° (Pierre, J. **1847/48**. 60; A. ch. [3] **19**. 193; A. **64**. 160).

Ausdehnung durch die Wärme.

T.	Vol. gef.	Vol. ber.	T.	Vol. gef.	Vol. ber.
0,00°	2961,2	2960,9	61,38°	3179,5	3179,4
10,16	2995,0	2995,2	72,12	3222,1	3221,4
20,42	3030,3	3030,5	82,73	3263,8	3264,5
30,84	3066,9	3066,9	92,69	3307,0	3306,3
40,99	3103,5	3103,3	103,06	3351,5	3351,8
51,14	3140,5	3140,6	112,79	3396,0	3396,2

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,001159962t + 0,000000650399t^2 + 0,00000000072412t^3.$$

T.	Vol. gef.	Vol. ber.	T.	Vol. gef.	Vol. ber.
0,00°	2859,6	2859,1	61,38°	3070,1	3070,1
10,16	2891,9	2892,3	72,13	3111,2	3110,7
20,42	2926,0	2926,3	82,74	3151,6	3152,2
30,84	2961,5	2961,5	92,70	3192,9	3192,7
41,00	2996,8	2996,7	103,04	3236,1	3236,4
51,14	3032,5	3032,6	112,77	3279,2	3279,1

Hieraus berechnet sich die Interpolationsformel:

$$v = 1 + 0,001161138t + 0,000000641935t^2 + 0,00000000773007t^3.$$

Als Mittel ergibt sich aus beiden die Formel für die Ausdehnung

$$v = 1 + 0,00116055t + 0,000000646167t^2 + 0,0000000077271t^3$$

und die folgende Tabelle:

T.	Vol.	Δ	T.	Vol.	Δ
0°	100000	582	60°	107363	666
5	100582	586	65	108029	677
10	101168	590	70	108706	688
15	101758	595	75	109394	700
20	102353	601	80	110094	712
25	102954	607	85	110806	726
30	103561	613	90	111532	739
35	104172	621	95	112271	753
40	104795	629	100	113024	769
45	105424	637	105	113793	783
50	106061	646	110	114576	800
55	106707	656	115	115376	—
60	107363		113,89	1,151971	

(Thorpe, Soc. **37**. 332; J. **1878**. 18).

Sied. 120° bei 767 mm (Dumas), 115,4° bei 753,1 mm (Pierre, J. **1847/48**. 60; A. ch. [3] **19**. 193; A. **64**. 160), 112,5° bei 752 mm (Andrews, J. **1847/48**. 88; Soc. **1**. 27; P. A. 75. 501), 112° (Ward Coldridge, Ch. C. 1890. **1**. 953), korrigirt und reduzirt 113,89 (Thorpe, J. **1878**. 18; Soc. **37**. 331). $SnCl_4$ erstarrt noch nicht bei —29° (Dumas, A. ch. **33**. 385); $SnCl_4$, von Cl sorgfältig befreit, wird bei —33° fest (Besson, Ch. C. 1890. **1**. 154; C. r. **109**. 940). $SnCl_4$ vermag bei niederer T. grosse Mengen von Cl unter Volumenvermehrung zu absorbiren. Die Gegenwart von Cl erniedrigt den Erstarrungspunkt (Besson, Ch. C. 1890. **1**. 154; C. r. **109**. 940). Spez. Wärme des Dampfes 0,0939 (für gleiches Gewicht), 0,8416 (für gleiches Vol.) (Regnault, J. **1863**. 83; Relation etc. 302). Latente Dampfwärme 30,5° (für die Gewichtseinheit), 253,5° (für 1 Liter-Vol. beim Sied.) (Andrews, J. **1847/48**. 88; Soc. **1**. 27; P. A. **75**. 501). Totale Verdampfungswärme (von 0° bis zur vollständigen Verdampfung) für 1 kg = 46,838 Cal. (Regnault, Mém. de l'Ac. **26**. 761). $SnCl_4$ leitet die Elektricität nicht. Auch die Lsg. in $CHCl_3$ leitet nicht. Dagegen ist die Lsg. des Alkoholats $SnCl_4 + 5C_2H_5OH$ in Alk. ein guter Leiter. Bildet mit Ae. die Verbindung $SnCl_4 + 2(C_2H_5)_2O$, die in überschüssigem Ae. gelöst ein Leiter für Elektricität ist, indem sich beim Passiren des Stroms $SnCl_2$ bildet. Die Lsg. von $SnCl_4$ in konz. wässeriger HCl ist ein guter Leiter für Elektricität. Die Verbindungen $SnCl_4 + 5H_2O$, $SnCl_4 + 5H_2S$, NaCl und $2NH_4Cl + SnCl_4$ lösen sich nicht in $SnCl_4$ (Coldridge, Ch. C. 1890. **1**. 953; Phil. Mag. [5] **29**. 383). $SnCl_4$ leitet nicht, weil es homogen ist, und wird leitend durch Zusatz von Substanzen, welche die Homogenität aufheben (Coldridge, Ch. Ch. 1890. **2**. 33; Phil. Mag. [5] **29**. 480). Bildungswärme $Sn + Cl_4 = SnCl_4 + 127240$ cal., berechnet aus der Bildungswärme des wässerigen $SnCl_4$ (Thomsen, J. **1876**. 86; J. pr. [2] **14**. 429), gefunden bei direkter Vereinigung von Sn und Cl 127000 cal. (Andrews, P. A. **75**. 247). Refraktionsäquivalent $\frac{N_a - 1}{\Delta} = 0,2271$ (Haagen, J. **1867**. 100; P. A. **131**. 117). Der Dampf dreht die Polarisationsebene des Lichtes (Bichat, J. **1879**. 144; C. r. **88**. 712).

Chemisches Verhalten. $SnCl_4$ dest. unzersetzt über, ist ein Lösungsmittel für viele Körper. $SnCl_4$ (H_2O-frei) verhält sich als Lösungsmittel CS_2 ähnlich, löst beim Sied. rhombischen S (amorphen nur wenig), J, gelben P (rothen nicht) und scheidet beim Erkalten S, in rhombischen, J in Kryst., P als bald erstarrende Flüss. ab, mischt sich mit Br und CS_2 in allen Verhältnissen. Es löst nicht Si, Te, As, Sb, Bi, Sn, Metalloxyde, Metallchloride (Gerardin, J. **1860**. 186; C. r. **51**. 1097; Z. **1861**. 128). Mischt sich mit $CHCl_3$ und Alk. (Coldridge, Ch. C. 1890. **1**. 953), wird von H_2S beim Erwärmen in HCl und SnS_2 zersetzt (H. Rose, P. A. **24**. 339). Beim Einleiten von H_2S in der Kälte scheidet sich die Verbindung $SnCl_4 + 5H_2S$ aus (Coldridge, Ch. C. 1890. **1**. 953), bildet mit HNO_3 erh. SnO_2, NO und Cl (Gay-Lussac), wird durch SiH_4 in $SnCl_2$ verwandelt (Mahn, J. **1869**. 248; Jen. Z. **5**. 163). SbH_3 wirkt auf $SnCl_4$ nicht ein (Mahn, J. **1869**. 286; Jen. Z. **5**. 162), $SnCl_4$ bildet mit $C_2H_4O_2$ unter starker Erhitzung HCl, mit Essigsäureanhydrid Acetylchlorid, wobei sich Kryst. aus-

scheiden, wahrscheinlich gemischte Anhydride von $C_2H_4O_2$ und SnO_2 (Bertrand, J. **1880**. 765; Bl. [2] **33**. 252); $SnCl_4$ wirkt auf PbS ein (Levallois, J. **1883**. 395; C. r. **96**. 1666), bildet mit Hg langsam HgCl und $SnCl_2$ (Dumas), zersetzt sich mit H_2O in HCl und Zinnsäure, die sich in HCl wieder löst. (Hydrate und wässeriges $SnCl_4$ siehe unten.) $SnCl_4$ bildet ferner mit einer Reihe anderer Körper Doppelverbindungen. (PCl_3, PCl_5, NH_3, $POCl_3$. PH_3 etc. siehe unten.)

Hydrate von $SnCl_4$.

$SnCl_4.3H_2O$ bildet sich durch Einwirkung von feuchter Luft auf $SnCl_4$ (Casselmann, J. **1852**. 392; A. **83**. 257), durch Oxydation von $SnCl_2$ mit HNO_3 oder $KClO_3$ und Abdampfen der Flüss. bei gelinder Wärme (Scheurer-Kestner). $SnCl_4$ erstarrt in Berührung mit H_2O und bildet die trockene, feste, kryst. Masse $SnCl_4 + 3H_2O$. S. 80°, erstarrt beim Erkalten vollständig, zersetzt sich beim Destilliren theilweise in SnO_2, H_2O und HCl. Aus dem Destillat schiesst ein Theil der Kryst. unverändert wieder an (Casselmann, J. **1852**. 392; A. **83**. 257); bildet sich beim Vermischen von 1 Aeq. $SnCl_4$ mit 1 Aeq. H_2O, wobei zwei Drittel des $SnCl_4$ unverändert bleiben, während ein Drittel unter starker Erhitzung in das Hydrat übergeht, welches in dem überschüssigen $SnCl_4$ untersinkt. Beim Vermischen von 1 Aeq. $SnCl_4$ mit 2 Aeq. H_2O erstarrt das Ganze noch heiss zu einer festen Masse, welche ein Drittel H_2O-freies $SnCl_4$ einschliesst. In 3 Aeq. H_2O löst sich 1 Aeq. $SnCl_4$ unter Erhitzung bis zum Sieden zu einer klaren Flüss., welche bei Abkühlung schon bei 60° Kryst. des Hydrates abscheidet und beim vollständigen Erkalten völlig erstarrt (Gerlach, J. **1865**. 238; D. **178**. 49). Die Nebel, welche $SnCl_4$ an feuchter Luft verbreitet, sowie die Efflorescenzen, welche sich an den Rändern offener Gefässe mit $SnCl_4$ bilden, bestehen ebenfalls aus dem Hydrat $SnCl_4.3H_2O$ (Gerlach l. c.). Leitet man etwas feuchtes Cl über schwach erh. Sn, so bildet sich neben $SnCl_4$ farbloses, kryst. $SnCl_4 + 3H_2O$ (Scheerer, J. **1871**. 937; J. pr. [2] **3**. 472). $SnCl_4.3H_2O$ ist zwischen 63 und 83° in Berührung mit einer ges. Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O und ausserdem zwischen —35° und +83° in Berührung mit einer ges. Lsg. von H_2O in $SnCl_4$ beständig. Erwärmt man es über 83° für sich oder in Gegenwart einer der beiden Lsgn., so bilden sich zwei nicht mischbare Schichten von mit H_2O ges. $SnCl_4$ und von mit $SnCl_4$ ges. H_2O, bei erhöhter T. mischen sich dieselben (Meyerhoffer, Ch. C. 1891. 2. 452; Bl. [3] 6. 85).

$SnCl_4.4H_2O$ wird erhalten durch Vermischen von 1 Aeq. $SnCl_4$ mit 4 Aeq. H_2O. Undurchsichtige, spitze Kryst. (Gerlach l. c.). Grenze der Existenzfähigkeit in einer ges. Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O von 56 bis 63° (Meyerhoffer l. c.).

$SnCl_4.5H_2O$ scheidet sich aus einer hinreichend konz. wässerigen Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O allmählich in weissen, trüben, sehr zerfliesslichen monoklinen Kryst. ab (Levy, A. ch. [3] **16**. 304; Gerlach l. c.), bildet sich ferner aus einer mit Cl ges. Lsg. von $SnCl_2$ in H_2O (H. Rose, P. A. **75**. 4), schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten wieder krystallisirend (Gerlach), verliert über H_2SO_4 im

Vakuum $3H_2O$. Grenze der Existenzfähigkeit in einer ges. Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O von 19 bis 56° (Meyerhoffer l. c.).

$SnCl_4.8H_2O$ scheidet sich aus wenig konz. Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O bei niederer T. in grossen, durchsichtigen Kryst. ab, welche zerfliesslicher sind als $SnCl_4.5H_2O$ (Gerlach l. c.). Ist in Gegenwart einer ges. Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O bis 19° beständig (Meyerhoffer l. c.).

$SnCl_4.9H_2O$. Nöllner (J. **1865**. 238; Z. **1865**. 445) erhielt aus einer durch Behandlung von $SnCl_2$ mit Königswasser dargestellten Lsg. von $SnCl_4$ in der Winterkälte wasserhelle, rhombische Octaëder von dieser Zusammensetzung, welche oberhalb 19° zerfliessen.

Auch mit Alkohol und Amylalkohol bildet $SnCl_4$ kryst. Verbindungen.

$SnCl_4.5C_2H_5OH$ (Coldridge, Ch. C. 1890. **1**. 935).

$SnCl_4.2C_5H_{11}OH$ (Bauer und Klein, J. **1868**. 445; A. **147**. 249).

Wässeriges Zinnchlorid.

Eine wässerige Lösung von $SnCl_4$ erhält man durch Auflösen von $SnCl_4$ in H_2O oder durch Sättigen einer Lsg. von $SnCl_2$ mit Cl oder durch Versetzen einer Lsg. von $SnCl_2$ mit HCl, Stehenlassen an der Luft oder Erwärmen mit wenig HNO_3. Man erhält sie ferner beim Auflösen von Sn in Königswasser. Dieselbe ist zu betrachten als eine Mischung von HCl und $Sn(OH)_4$ in H_2O (Vignon, Ch. C. 1889. **2**. 643; C. r. **109**. 372). Bildungswärme bei 18° $SnCl_4.300H_2O = 29920$ cal. (Thomsen, J. **1873**. 66; B. **1873**. 710). Durch Kochen der verd. Lsg. wird Zinnsäure niedergeschlagen (H. Rose, J. **1847/48**. 439; P. A. **75**. 1; J. pr. **45**. 76). Sehr viel H_2O scheidet auch schon in der Kälte Zinnsäure ab (Casselmann, J. **1852**. 193; A. **83**. 257). Beim Abdampfen der Lsg. verflüchtigt sich HCl und $SnCl_4$ (Frémy, J. **1847/48**. 438; J. pr. **45**. 200), im Rückstand bleibt lösl. Oxychlorid (Casselmann). Konz. H_2SO_4 oder HNO_3 hindert die Verflüchtigung von $SnCl_4$ nicht (H. Rose, J. **1858**. 184; A. B. **1858**. 626). Die wässerige Lsg. erleidet bei gewöhnlicher T. eine Veränderung, welche theils als Polymerisation der Zinnsäure, theils als Dissociation der Verbindung $SnCl_4$ zu betrachten ist. Dieselbe ist mit einer Aenderung des Säurecharakters der Zinnsäure verbunden. Die Polymerisirung zeigt sich beim Fällen mit KOH, wobei Niederschläge verschiedener Zusammensetzung, auch Metazinnsäure enthaltend, entstehen. Auch macht sich dieselbe bemerklich durch Aenderung der Neutralisationswärme mit KOH (Vignon, Ch. C. 1889. **2**. 643; C. r. **109**. 372). Die Lsg. wird durch Zusatz von schwefelsauren Alkalien unter Ausfällung von Zinnoxydhydrat zersetzt (J. Löwenthal, J. **1852**. 736; J. pr. **54**. 366).

Beim Vermischen von $SnCl_4$ mit H_2O tritt ausser starker Wärmeentwickelung eine bedeutende Kontraktion ein.

Kontraktion der wässerigen $SnCl_4$-Lösung.

P	SG. bei 15°	V	V'	V''
0	1,000	100,00	100,00	100,00
10	1,082	92,42	94,48	97,82
20	1,174	85,18	88,95	95,76
30	1,279	78,19	83,43	93,72
40	1,404	71,22	77,90	91,42
50	1,556	64,26	72,38	88,78
60	1,743	57,37	66,86	85,81
70	1,973	50,86	61,33	82,63
80	—	—	55,81	—
90	—	—	50,28	—
100	2,234	44,76	44,76	100,00

P = Prozentgehalt der Lsg. an $SnCl_4$, V. Volum von 100 Gewichtstheilen (100 Gewichtstheile H_2O = 100), V' Volum, welches 100 Gewichtstheile erfüllen würden, wenn keine Kontraktion stattfände, V'' das Volumen nach der Mischung (Summe der Bestandtheile = 100) (Gerlach, J. **1865**. 237; D. **178**. 49).

Spezifisches Gewicht von wässerigen $SnCl_4$-Lösungen.

P	SG.	P	SG.	P	SG.	P	SG.
0	1,000	24	1,151	48	1,347	72	1,614
1	1,006	25	1,1581	49	1,357	73	1,627
2	1,012	26	1,165	50	1,3661	74	1,641
3	1,018	27	1,173	51	1,376	75	1,6543
4	1,024	28	1,180	52	1,386	76	1,669
5	1,0298	29	1,187	53	1,396	77	1,683
6	1,036	30	1,1947	54	1,406	78	1,698
7	1,042	31	1,202	55	1,4154	79	1,712
8	1,048	32	1,210	56	1,426	80	1,7271
9	1,053	33	1,218	57	1,437	81	1,743
10	1,0593	34	1,226	58	1,447	82	1,759
11	1,066	35	1,2338	59	1,458	83	1,775
12	1,072	36	1,242	60	1,4684	84	1,791
13	1,078	37	1,250	61	1,480	85	1,8067
14	1,084	38	1,259	62	1,491	86	1,824
15	1,0905	39	1,267	63	1,503	87	1,842
16	1,097	40	1,2755	64	1,514	88	1,859
17	1,104	41	1,284	65	1,5255	89	1,876
18	1,110	42	1,293	66	1,538	90	1,8939
19	1,117	43	1,302	67	1,550	91	1,913
20	1,1236	44	1,310	68	1,563	92	1,932
21	1,130	45	1,3193	69	1,575	93	1,950
22	1,137	46	1,329	70	1,5873	94	1,969
23	1,144	47	1,338	71	1,601	95	1,9881

P = Prozentgehalt an $SnCl_4 . 5H_2O$ bei 15° (Gerlach, J. **1865**. 239; D. **178**. 49).

Die Lsg. von $SnCl_4$ in H_2O dient als Beizmittel in der Färberei und führt in derselben die Namen Physik, Komposition, Rosirsalz. Die Fällbarkeit von $SnCl_4$-Lsg. durch schwefelsaure Alkalien wird zur Anwendung in der Färberei als Beize, sowie zur Darstellung von Lackfarben empfohlen (J. Löwenthal, J. 1852. 825; J. pr. 54. 366).

Doppelverbindungen von $SnCl_4$.

Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, Chlorzinnsäure $H_2SnCl_6.6H_2O$ wird erhalten, indem man das Hydrat des Zinntetrachlorids $SnCl_4.5H_2O$ mit HCl-Gas behandelt. Es entsteht eine homogene Flüss., welche, nach der Sättigung bei 28° auf 0° gebracht, dünne, blätterige, bei 28° schmelzende Kryst. von $SnCl_4.2HCl.6H_2O$ liefert (R. Engel, J. 1886. 446; C. r. 103. 213); wird ferner erhalten aus $SnCl_4$ durch Hinzufügen der berechneten Menge H_2O in Form von 33%iger HCl und weiteres Einleiten von 8 Mol. HCl-Gas. S. 19,2° (C. Seubert, Ch. C. 1887. 689; B. 20. 793).

Zinnchloridchlorschwefel $SnCl_4.2SCl_4$ bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Cl auf SnS_2 bei gewöhnlicher T. (H. Rose, J. 1852. 393; P. A. 42. 517). Bei grosser Kälte erhält man schön ausgebildete Kryst. (Casselmann, J. 1852. 394; A. 83. 267); bildet sich ferner in einem kalt gehaltenen Gemisch von SCl_4 mit $SnCl_4$, wobei jedoch die gebildeten Kryst. schwer von der Mutterlauge zu trennen sind (H. Rose l. c.). Wird das Gemisch in ein Glasrohr eingeschmolzen, so entstehen durch freiwillige Sublimation sehr schön ausgebildete Rhomboëder (Casselmann l. c.). Bildet sich neben freiem $SnCl_4$ bei der Einwirkung von Cl auf SnS (H. Rose l. c.). Grosse, gelbe, sublimirende Kryst., welche in der Wärme schmelzen; rauchen an der Luft. Sublimiren bei 30° fast ohne Zersetzung. Bei 40° werden sie in Cl, $SnCl_4$ und SCl_2 zersetzt. Hierbei bleibt ein bei 110 bis 120° siedendes Gemenge von SCl_2 und $SnCl_4$ zurück (Rose l. c.). Wird ganz rein erhalten durch Sublimiren bei gewöhnlicher T. in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage; raucht an der Luft (Casselmann l. c.). Löst sich in verd. HNO_3 unter Entwickelung von NO und Bildung von SnO_2 und H_2SO_4, bildet mit rauchender HNO_3 eine weisse, dicke Masse, die sich in H_2O löst, mit H_2O eine durch Abscheidung von S milchige Lsg., die keine SO_2 enthält, beim Kochen aber SnO_2 absetzt und dann HCl, $SnCl_4$, H_2SO_4 und $H_2S_2O_3$ enthält (Rose l. c.). Zersetzt sich langsam bei 0° durch allmähliches Hinzutreten von feuchter Luft zu einer weissen, mit wässeriger saurer Flüss. imprägnirten kryst. Masse, welche sich in H_2O ohne Abscheidung von S vollständig löst. Die Lsg. enthält $SnCl_4$, HCl und H_2SO_4, kein H_2SO_3 oder $H_2S_2O_3$ (Casselmann l. c.). Wässeriges NH_3 scheidet aus den Kryst. S und einen Theil SnO_2 ab, während viel SnO_2 neben $H_2S_2O_3$, H_2SO_4 und HCl gelöst wird. Die Kryst. absorbiren trockenes NH_3 unter starker Wärmeentwickelung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, bei deren Auflösung in H_2O alles SnO_2 nebst S in weissen Flocken zurückbleibt. Das anfangs neutrale Filtr. röthet nach einiger Zeit Lackmus und enthält $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_4$ NH_4Cl (H. Rose l. c.). Bildet mit PCl_5 und PCl_3 die Pro-

dukte SCl_2, PCl_3 und sublimirtes $SnCl_4.PCl_5$, löst sich in $POCl_3$, nach einiger Zeit setzt diese Lsg. Kryst. von $SnCl_4.POCl_3$ ab (Casselmann l. c.).

Zinnchloridselenoxychlorid $SnCl_4.2SeOCl_2$ entsteht, wenn $SeOCl_2$ tropfenweise zu $SnCl_4$ gefügt wird. Weisse Kryst. (Weber, J. **1865.** 143; A. B. **1865.** 154).

Zinnchloridammoniak $SnCl_4.4NH_3$. $SnCl_4$ verschluckt NH_3 unter Erwärmung (Davy). Weisse Masse, lässt sich im H-Strom unzersetzt sublimiren und verflüchtigt sich an der Luft unter Bildung weisser, stechender Nebel (Davy), röthet in H_2O gelöst Lackmus (Grouvelle, A. ch. **44.** 322), sublimirt in gelbweissen Kryst., wird beim Erhitzen mit Na in Sn, NaCl und NH_3 zersetzt, lösl. in H_2O (Grouvelle l. c., H. Rose l. c.). Die im Vakuum über H_2SO_4 verdampfte Lsg. lässt die Verbindung unzersetzt und sublimirbar zurück. Nach dem Erhitzen setzt sie nach einigen Tagen eine Gallerte ab. Auch H_2SO_4 gibt einen gallertartigen Niederschlag, der sich in H_2O löst. Bildet mit HCl Pinksalz (Dehérain, Bl. **1861.** 51). Die Verbindung wird von PH_3 nicht verändert, wird aber beim Erwärmen unter NH_3-Entwickelung oberflächlich geröthet (Rose, P. A. **24.** 163).

Zinnchloridchlorammonium $SnCl_4.2NH_4Cl$ fällt beim Vermischen von konz. Lsgn. von $SnCl_4$ und NH_4Cl als weisses Pulver nieder, wird auch beim langsamen Verdunsten eines Gemisches beider Lsgn. in Kryst. erhalten (Bolley, A. **39.** 100), bildet sich ferner beim Abdampfen einer Lsg. von Sn in Königswasser bei Gegenwart von NH_4Cl (Wittstein, Rep. Pharm. **64.** 7), sublimirt in durchsichtigen Octaëdern bei der Darstellung des Musivgoldes aus Sn, NH_4Cl und S und lässt sich durch Lösen, Filtriren und Krystallisiren reinigen (Gmelin). Durchsichtige Octaëder, sublimirbar in weissen Blättchen (Wittstein l. c.), SG. 2,39 (Jörgensen), löst sich in 3 Thln. H_2O von 14,5°. Die konz. Lsg. zersetzt sich nicht beim Kochen, während aus der verd. Lsg. hierbei alles Sn als Hydrat niederfällt (Bolley l. c.). Wird unter dem Namen Pinksalz in der Kattundruckerei als Beize benutzt.

Zinnchloridnitrosylchlorid. Bei der Einwirkung von gut getrocknetem Königswasserdampf auf $SnCl_4$, bis die stattfindende Wärmeentwickelung aufhört und die Masse keine Dämpfe von Zinnchloridhydrat mehr verbreitet, absorbirt $SnCl_4$ 50,29% NOCl (Weber, J. **1863.** 165; J. **1864.** 158; P. A. **123.** 347). Durch Einwirkung von trockenem Untersalpetersäuredampf und Sublimiren des Produktes bildet sich ebenfalls diese oder eine ähnliche Verbindung (Hauyn, J. **1863.** 166; A. **126.** 43).

Zinnchlorid-Salpetrige Säure $SnCl_4.N_2O_3$ entsteht durch Einwirken von Untersalpetersäuredämpfen auf $SnCl_4$. Citronengelbe, nicht kryst. Masse (Weber, J. **1863.** 164; P. A. **118.** 471).

Zinnchloridphosphorwasserstoff $3SnCl_4.2PH_3$ bildet sich beim Einleiten von PH_3 in $SnCl_4$ als rothgelbes Pulver, welches an der Luft raucht und durch H_2O unter Entwickelung von PH_3 zersetzt wird (H. Rose, J. **1869.** 236; P. A. **24.** 159). Erw. man es auf dem Wasserbade im CO_2-Strome, so hinterbleibt ein rothes, nicht rauchendes Pulver (Mahn, J. **1869.** 236; Jen. Z. **5.** 160).

Zinnchloridphosphorpentachlorid $SnCl_4.PCl_5$ bildet sich, wenn man $SnCl_4$ mit PCl_5 in einer Retorte langsam erw., und geht von 200 bis 220° als Sublimat fort. Lässt man PCl_5 in einem Cl-Strome auf $SnCl_4.2SCl_4$ einwirken und erw. etwas, so sublimiren wenig über 30° farblose, glänzende Nadeln (Casselmann, J. **1852**. 394; A. **83**. 257). Bei Einwirkung von 1 Thl. PCl_5 auf 6 Thle. Zinngranalien bildet sich ebenfalls $SnCl_4.PCl_5$. Man erw. anfangs gelinde bis zum Austreiben von PCl_3, dann auf 170° zum völligen Vertreiben von PCl_5 und sublimirt bei 230° (Baudrimont). Weisser, fester Körper von eigenthümlichem Geruche, wird bei 220° gasförmig und sublimirt in lebhaft glänzenden Kryst., die jedoch selbst in verschlossenen Gefässen sehr bald in ein amorphes Pulver zerfallen; raucht an der Luft stark und zieht rasch H_2O an, zunächst unter Bildung farbloser, monokliner Kryst., welche rasch zerfliessen, löst sich in viel H_2O unter Bildung von $SnCl_4$, HCl und H_3PO_4. Aus der Lsg. scheidet sich bald phosphorsaures Zinnoxyd ($2SnO_2.P_2O_5$) als steife Gallerte ab (Baudrimont), um so reichlicher, je verdünnter die Lsg. ist, doch nie vollständig (Casselmann l. c.).

Zinnchlorid und Phosphortrichlorid wirken nicht auf einander, mischen sich zu einer farblosen Flüss., welche in H_2O vollständig lösl. ist (Casselmann, J. **1852**. 395; A. **83**. 257).

Zinnchloridphosphoroxychlorid $2SnCl_4.POCl_3$ entsteht als weisser, kryst. Niederschlag direkt beim Zusammenbringen der berechneten Mengen von $SnCl_4$ und $POCl_3$, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmilzt bei 55° zu einer klaren Flüss. und dest. unzersetzt bei 180°, raucht an feuchter Luft (Casselmann, J. **1854**. 360; **1856**. 281; A. **91**. 241; **98**. 213).

Zinnchloridcyanwasserstoff entsteht direkt, wenn $SnCl_4$ mit HCN zusammengebracht wird, ohne Wärmeentwickelung als eine feste kryst. Substanz. Farblose, glänzende, sehr flüchtige Kryst., isomorph und gleich zusammengesetzt wie die entsprechende Ti-Verbindung (s. d.). Vereinigt sich mit NH_3 zu einem weissen, sublimirbaren Körper (L. Klein, J. **1850**. 356; A. **74**. 85).

Zinndichlorid.

Stannochlorid, Zinnchlorür, Einfach-Chlorzinn, Zinnbutter.

$SnCl_2$; MG. 189,54; 100 Thle. enthalten 62,68 Sn, 37,32 Cl.

Bildung. 1. Durch Erhitzen von Sn oder Zinnamalgam mit HgCl oder mit 2 Thln. $HgCl_2$. — 2. Durch Erhitzen von Sn in HCl-Gas, unter Freiwerden von H. — 3. Durch allmähliches Erhitzen des H_2O-haltigen Salzes (siehe dieses) bis zur Rothglut, wobei erst H_2O, später $SnCl_2$ übergeht.

Eigenschaften. Durchscheinende, fast rein weisse, häufig graue Masse, von Fettglanz und muscheligem Bruch. SG. 250° (Marx). Sied. 617 bis 628° (Carnelley und Williams, J. **1879**. 58; Soc. **35**. 363). D. 12,96 (Luft = 1), 375,1 (H = 2), Mol. Sn_2Cl_4 = 378,

T. = 619 und 697° (V. und C. Meyer, J. **1879**. 48; B. **1879**. 609, 1112, 1185, 1292). Nach Carnelley (J. **1879**. 49; B. **1879**. 1836) stellen die von V. und C. Meyer in Bezug auf die D. von $SnCl_2$ angegebenen Zahlen nicht die Mol.-Formel dar, da die Tn. 619 und 697° zu nahe an dem von Williams und Carnelley (J. **1879**. 59) gefundenen Sied. 617 bis 628° liegen. Rieth (J. **1870**. 73) erhielt 7,47 und 6,88, berechnet für $SnCl_2$ 6,53. D. bei

639	678	699	759	790	1113°
8,55	8,57	8,48	8,26	7,7	7,08

berechnet für $SnCl_2$ 6,53 (V. Meyer und H. Biltz, O. 1).

Da in allen Fällen die gefundene D. grösser war als die theoretische, so ist zu schliessen, dass gleichzeitig Mol. $SnCl_2$ und Sn_2Cl_4 vorhanden sind, von welchen letztere sich mit steigender T. immer vollständiger in erstere zersetzen (Nernst, Ch. C. **1888**. 659). Erleidet beim Sied. eine geringe Zersetzung (J. Davy, Schw. **10**. 321), entwickelt bis zum starken Rothglühen erh. $SnCl_4$, dann $SnCl_2$, und lässt eine schwarze, glänzende Masse zurück, welche sich in HCl unter Entwickelung von H zu $SnCl_2$ löst (A. Vogel, Schw. **21**. 66). Bis zum Kochen erh. geht es in $SnCl_4$ über und hinterlässt gelbes, erdiges Zinnoxychlorür (Capitaine, J. Ph. **25**. 552). Totale Verdampfungswärme 46,84 Cal. (Regnault, J. **1863**. 77; Relation etc. 761). Spez. Wärme bei 20 bis 99° = 0,10162 (Regnault, P. A. **53**. 60, 243; A. ch. [3] **1**. 229). Bildungswärme $(Sn, Cl_2) = 80790$ cal. (bei 18°) (J. Thomsen, J. **1876**. 86; J. pr. [2] **14**. 429). Bei Einwirkung von Br auf $SnCl_2$ findet sowohl Addition als Substitution von Br statt (Ladenburg, J. **1870**. 360; Spl. **8**. 60; B. **1870**. 353). Liefert beim Glühen in O SnO_2 und $SnCl_4$ (Schultz, J. **1880**. 230; J. pr. [2] **21**. 407). An der Luft oder mit KNO_3, $KClO_3$ oder HgO erh. entwickelt es $SnCl_4$ und hinterlässt SnO_2. Bei gewöhnlicher T. hält es sich an der Luft ziemlich gut und zerfällt nur wenig, so dass es sich noch völlig in H_2O löst. Löst sich klar in H_2O (vergl. Zinnsalz). Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von H_2O: $SnCl_2 + 2H_2O = 5720$ cal. bei 18° (J. Thomsen, J. **1878**. 85; J. pr. [2] **18**. 1).

$SnCl_2$ bildet mit H_2O das kryst. Hydrat $SnCl_2.2H_2O$, Zinnsalz. Ausserdem sind Angaben über ein Hydrat $SnCl_2.4H_2O$ vorhanden, so wie ferner über die Verbindung $SnCl_2.H_2O$. Lässt man HCl-Gas auf $SnCl_2.2H_2O$ einwirken, so schmilzt das Salz und bildet das Hydrat $SnCl_2.H_2O$. Es bildet sich aber kein Zinnchlorhydrat (A. Ditte, J. **1883**. 402; C. r. **97**. 42).

Zinnsalz $SnCl_2.2H_2O$ kryst. aus der wässerigen Lsg. von $SnCl_2$ in H_2O oder von Sn in HCl nach dem Abdampfen und Abkühlen (Schneider, J. **1853**. 368; A. **88**. 59; J. pr. **58**. 246; Penny, J. **1851**. 356; Soc. **4**. 239; J. pr. **55**. 208; Henry, J. **1851**. 350; Phil. Trans. **1845**. 367). Grosse, wasserhelle, monokline Säulen und Tafeln, auch Octaëder von widrig metallischem Geschmack. Krystallform Marignac (J. **1856**. 394; A. Min. [5] **9**. 1). S. 37,7 bei 40,5°, kryst. wieder beim Erkalten (Penny l. c.). SG. 2,710 bei 15,5°, der geschmolzenen Masse 2,588 bei 37,7° (Penny l. c.). SG. 2,634 bei 24° (F. W. Clarke, J. **1877**. 43; Sill. Am. [3] **14**. 281). An der

Luft nicht zerfliesslich (Marignac l. c.), verliert über H_2SO_4 alles H_2O (Henry l. c.), zersetzt sich beim Erhitzen in H_2O, HCl, $SnCl_4$ und SnO, bildet mit H_2SO_4 in der Kälte nur wenig HCl, beim Erhitzen HCl, etwas $SnCl_4$, SO_2, H_2S und viel $SnSO_4$ (A. Vogel l. c.). Sowohl die gut ausgebildeten Kryst. des reinen, als die nadelförmigen des Handels und blätterig-schuppigen, welche aus SnO_2-reichen Laugen kryst., sind alle nach der Formel $SnCl_2.2H_2O$ zusammengesetzt. Mit demselben H_2O-Gehalt kryst. $SnCl_2$ auch aus der Lsg. gleicher Mol. $SnCl_2$ und $SnCl_4$ in H_2O, wobei $SnCl_4$ gelöst bleibt (Gerlach, J. **1867**. 272; D. **186**. 131; Z. **1868**. 306).

$SnCl_2.4H_2O$. $Sn(OH)_2$ löst sich in $SnCl_4$-Lsg. Beim Lösen von 1 Aeq. $Sn(OH)_2$ in 1 Aeq. $SnCl_4$-Lsg. von 1,800 SG. erhält man beim Erwärmen eine dickflüss. Masse, aus welcher sich bei Abkühlung auf 0° Nadeln des Hydrates abscheiden (Scheurer-Kestner, J. **1860**. 185; C. r. **50**. 50; J. pr. **79**. 219). Dies Hydrat liess sich indess nach dem angegebenen Verfahren nicht wieder darstellen (Gerlach, J. **1867**. 272; D. **186**. 131).

$SnCl_2$ löst sich klar in luftfreiem H_2O. Sn löst sich langsam in kalter, schneller in erw. HCl unter Entwickelung von H. Die Lsg. erfolgt leichter, wenn Sn abwechselnd mit HCl übergossen und der Luft zur Oxydation ausgesetzt wird. Zur Darstellung der Zinnsalzlsg. im Grossen kann man direkt gasförmige HCl, wie sie aus den Retorten entweicht, auf granulirtes Sn bringen, welches sich in Vorlagen von Steingut befindet, und die abfliessende konz. $SnCl_2$-Lsg. in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Sn eindampfen (Nöllner, J. **1847/48**. 437; A. **63**. 120). Durch überschüssige HCl wird die Löslichkeit des $SnCl_2$ in H_2O erhöht. Sie wird durch HCl nur bis zu dem Punkt erhöht, wo sich $SnCl_2$, HCl + H_2O ausscheidet und eine Lsg. entsteht, die $SnCl_2$, HCl + $3H_2O$ enthält, welches bei —60° kryst. erhalten werden kann und bei —23° schmilzt (Engel, Ch. C. 1888. **1**. 886; C. r. **106**. 1398). Auch $SnCl_2.2H_2O$ löst sich in luftfreiem H_2O unter starker T.-Erniedrigung, gibt jedoch mit viel H_2O eine Trübung von Oxychlorür ($SnO.SnCl_2.2H_2O$). $SnCl_2.2H_2O$, Aq. = —5370 cal. (J. Thomsen, J. **1876**. 86; J. pr. [2] **14**. 429). Die Lsg. wird auf Zusatz von HCl, Weinsäure, NH_4Cl klar. $SnCl_2$ bildet mit Weinsäure und NaOH sowie mit Weinsäure und Na_2CO_3 klare alkalische Zinnoxydullsgn. (Lenssen, J. **1860**. 182; J. pr. **79**. 90). SG. der Lsg. in H_2O bei 15° (1333,038 g Salz im Liter) = 1,827055 (Michel und Krafft, J. **1854**. 295; A. ch. [3] **41**. 471).

SG. von $SnCl_2$-Lsgn. in H_2O von verschiedenem Prozentgehalt P an $SnCl_2.2H_2O$ bei 15°:

P	SG.	P	SG.	P	SG.	P	SG.
0	1,0000	20	1,1442	40	1,3298	60	1,5823
5	1,0331	25	1,1855	45	1,3850	65	1,6598
10	1,0684	30	1,2300	50	1,4451	70	1,7452
15	1,1050	35	1,2779	55	1,5106	75	1,8399

(Gerlach, J. **1867**. 272; D. **186**. 131).

Die Lsg. von $SnCl_2$ in H_2O ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Sie absorbirt den O der Luft und trübt sich unter Abscheidung eines Oxychlorürs und Bildung von $SnCl_4$. Bei längerem Aussetzen an der Luft klärt sie sich unter Gelbfärbung (Fischer, Kastn. **13**. 225; Capitaine l. c.). Indessen wirkte ein 40 Min. lang hindurchgeleiteter starker Luftstrom nicht oxydirend ein (Löwenthal, J. **1860**. 56; J. pr. **79**. 473). Die Oxydation erfolgt leicht bei Gegenwart von Spuren $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$. Die Lsg. reduzirt unterchlorige Säure zu Cl unter Bildung von $SnCl_4$ (Balard). Die mit HCl versetzte Lsg. trübt sich mit SO_2, besonders beim Erwärmen, und bildet neben $SnCl_4$ einen Niederschlag von SnS_2 (Hering, A. **29**. 90; Girardin, A. ch. **61**. 286). Sie veranlasst in Salzmischungen die Uebertragung von S aus SO_2 an Metalle, die sich als S-Metalle ausscheiden (Fedorow, J. **1869**. 912; Z. **1869**. 15). Trithionsäure wird unter Bildung von SnS_2 reduzirt (Persoz), HNO_3 wird bei Anwesenheit von HCl zu NH_3 reduzirt nach: $8SnCl_2 + 18HCl + 2HNO_3 = 7SnCl_4 + 2NH_4Cl.SnCl_4 + 2H_2O$ (Scheurer-Kestner, J. **1860**. 185; A. ch. [3] **58**. 471). Bei Abwesenheit von HCl wird HNO_3 unter lebhafter Wärmeentwickelung reduzirt, ohne dass sich NH_3 bildet, nach: $6SnCl_2 + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O$ (Scheurer-Kestner l. c.). Sehr verd. HNO_3 wirkt bei Gegenwart von HCl sogar beim Erhitzen nicht auf $SnCl_2$. Bei etwas grösseren Konzentrationen oder bei Gegenwart von verd. H_2SO_4 bildet sich Hydroxylammoniumchlorid (Divers und Tamemasa-Haga, J. **1885**. 414; Soc. **47**. 623). Es reduzirt HNO_2 zu N_2O (v. Dumreicher, J. **1880**. 267; A. W. [2] **82**. 560; Ch. C. **1880**. 715). $SnCl_2$ übt in saurer Lsg. keine bemerkbare Wirkung auf Hydroxylammoniumchlorid aus (Divers und Tamemasa-Haga, J. **1885**. 414; Soc. **47**. 623), reduzirt As_2O_5 zu As_2O_3 (Schiff, A. **120**. 47), reduzirt bei längerem Erwärmen As_2O_3 zu As; Sb_2O_3 zu Sb (Woulfe, Cr. J. **1**. 155); $BiOH(NO_3)_2$ zu BiO (A. Vogel l. c.), Wolframsäure zu blauem Suboxyd, Molybdänsäure zu blauem Oxyd, Chromsäure zu Chromoxyd, Mangansäure zu Manganoxydul, Manganhyperoxydhydrat beim Kochen zu Manganoxydul, Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, CuO und seine Salze zu Cu_2Cl_2, HgO zu Hg_2Cl_2 und Hg, Ag-Salze zu Ag, bildet mit Au-Salzen einen braunen oder purpurfarbenen Niederschlag. Aus der mit viel HCl versetzten Lsg. fällt Cu metallisches Sn als grauschwarzes Pulver, besonders bei Zutritt von Luft und beim Sieden (Reinsch, J. pr. **24**. 248). Sn wird aus einer Lsg. von $SnCl_2$ durch Zn gefällt. Ist die Lsg. sauer, so erhält man es rein. Aus neutraler Lsg. ist es jedoch stark oxydulhaltig (L. Vignon, Ch. C. 1889. **1**. 182; C. r. **107**. 734). Das aus neutraler Lsg. abgeschiedene Sn ist dann schwer resp. nicht schmelzbar. Derartiges Sn verliert jedoch diese Eigenschaft leicht durch Behandeln mit Stoffen wie $ZnCl_2$, NH_4Cl, Harz, Borax, kaustischen Alkalien bei Schmelzwärme (L. Vignon, Ch. C. 1889. **1**. 504). $SnCl_2$ gibt in Lsg. mit salpetersaurem Brucin eine sehr empfindliche rothviolette Farbenreaktion (Brucinlösung: 0,1 g Brucin, 1 ccm HNO_3, 50 ccm H_2O) (Dryer, J. **1883**. 1578; Ch. N. **48**. 257). Die Lsg. von $SnCl_2$ in H_2O dient in der Technik als Reduktionsmittel von Indigo, Fe_2O_3 und CuO und als Beizmittel in der Färberei.

Zinnchlorürammoniak $SnCl_2.NH_3$. Beim Erwärmen von 1 Aeq. $SnCl_2$ mit trockenem NH_3 wird 1 Aeq. NH_3 absorbirt (Persoz). Durch Uebersättigung von $SnCl_2$-Lsg. mit NH_3 bis zur Wiederauflsg. des Stannohydroxydes und Abdampfen im Vakuum bilden sich Kryst. (Berzelius).

Zinnchlorürammoniumchlorid $SnCl_2.2NH_4Cl.H_2O$ bildet sich als Rückstand beim Erhitzen von Zinnfeile mit NH_4Cl, wobei H und NH_3 entweichen (Proust, N. Gehlen **1**. 249; Berzelius); luftbeständige rhombische Kryst., isomorph mit dem entsprechenden K-Salz. Krystallform Rammelsberg (P. A. **94**. 510). Bei höherer T. sublimirbar (Proust, Berzelius), lösl. in H_2O, die Lsg. trübt sich beim Kochen.

$SnCl_2.4NH_4Cl.3H_2O$, büschelförmige Nadeln, luftbeständig, zersetzlich durch H_2O (Poggiale, C. r. **20**. 1182).

Stannochlorat, explosive, farblose Flüss. (Wächter, J. pr. **30**. 99).

Zinnoxychloride.

Sowohl das zweiwerthige, wie das vierwerthige Sn bildet Oxychloride.

Stannooxychloride. $SnCl_2$ wird durch H_2O zersetzt in freie HCl und das Oxychlorür

$SnCl_2.4SnO.6H_2O$. Auf Zusatz von $SnCl_2$ bildet sich ein zweites Oxychlorür

$2SnCl_2.3SnO.6H_2O$, kleine weisse, durchsichtige Kryst. Dasselbe gibt mit weiterem $SnCl_2$ die Verbindung

$SnCl_2.SnO.4H_2O$; dies zersetzt sich mit siedendem H_2O in freie HCl und SnO, das sich H_2O-frei und kryst. abscheidet (vergl. Stannohydroxyd) (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145).

Stannioxychloride. Mit Rücksicht auf die beiden isomeren Modifikationen der Zinnsäure sind zwei Klassen von Oxychloriden zu erwarten, in welchen ihrerseits entweder nur ein oder beide Hydroxyle durch Cl ersetzt sind. Diese Verbindungen können entweder den Säurechloriden der organischen Säuren angereiht werden, oder mit Rücksicht auf den schwach basischen Charakter der Zinnoxydhydrate als basisch salzsaure Salze aufgefasst werden. Noch mehr wie zwischen den beiden isomeren Zinnoxydhydraten (Zinnsäuren) findet in den Cl-Derivaten ein stetiger Uebergang statt, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass die erhaltenen Produkte Gemische beider Arten von Oxychloriden sind, welche den Gleichgewichtszuständen der Umwandlung der Körper in einander entsprechen.

Aus der Zinnsäure $SnO(OH)_2$ leiten sich so Chloride von der Zusammensetzung SnOClOH und $SnOCl_2$ ab. Eine weitere Komplikation kann dadurch eintreten, dass das Chlorid SnOClOH unter Austritt von H_2O sich sowohl mit gleichartigen als auch mit Zinnsäuremolekülen zu grösseren Atomkomplexen vereinigt. Es sind folgende Verbindungen bekannt, deren Zuordnung zu der einen oder

anderen der beiden isomeren Zinnsäuren indess nur wenig sicher festzustellen ist.

Chlorzinnsäure Sn(OH)Cl bildete sich in einer ziemlich konz. wässerigen Zinnchlorürlsg., welche mehrere Jahre schlecht verschlossen aufbewahrt war, als gelbe, gallertartige Masse. Sie zersetzt sich beim Erwärmen, gibt mit NaOH Zinnsäurehydrat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittel wieder lösl. ist, und bildet mit NH_3 ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $SnO(ONH_4)Cl$ (Mallet, J. **1879.** 285; Soc. **35.** 524).

Stannioxydichlorid $SnOCl_2$ bildet sich beim Abdampfen von wässerigem $SnCl_4$ bei 50 bis 60°, indem unter Abspaltung von HCl selbst nach mehrmaligem Abdampfen eine Krystallkruste erhalten wird, die sich in H_2O wieder löst (Casselmann, J. **1852.** 392; A. **83.** 257). Ein Syrup vom SG. 1,8, wahrscheinlich von derselben Zusammensetzung, wurde erhalten durch Auflösen von 1 Aeq. $Sn(OH)_2$ in 1 Aeq. $SnCl_4$ (Scheurer-Kestner, J. **1860.** 184; J. pr. **79.** 219; A. ch. [3] **58.** 471). Eine syrupdicke Masse von der Zusammensetzung $SnO_2SnCl_4 = 2SnOCl_2$ wurde erhalten durch Oxydation einer wässerigen Lsg. von $SnCl_2$ mittelst HNO_3 (Scheurer-Kestner, J. **1860.** 184; J. pr. **79.** 219; A. ch. [3] **58.** 471). Auch durch Oxydation von $SnCl_2$-Lsg. mittelst CrO_3 wurde eine Flüss. erhalten, in welcher nach dem Auskrystallisiren von $SnCl_4.3H_2O$ SnO_2 und $SnCl_4$ als $SnOCl_2$ in Lsg. enthalten war (Scheurer-Kestner l. c.). Auch durch Oxydation von $SnCl_2$-Lsg. durch $KClO_3$ erhält man wahrscheinlich $SnOCl_2$ in Lsg. (Ordway, J. **1857.** 222; Sill. Am. [2] **23.** 220). Eine Lsg. von $SnCl_2$ absorbirt O. Das H_2O-freie $SnCl_2$ liefert beim Erhitzen in O $SnOCl_2$. Die Reaktion vollzieht sich gegen 500° im zugeschmolzenen Rohr. $SnCl_2 + O = SnOCl_2 + 50400$ cal. Die gleiche Verbindung bildet sich beim Erhitzen von SnO + Cl nach: $SnO + Cl_2 = SnOCl_2 + 62200$ cal. (Berthelot, J. **1878.** 101; A. ch. [5] **15.** 185; **16.** 442).

$3\mathbf{SnO_2.SnCl_4.5H_2O}$ wurde erhalten durch Verdunsten der Lsg. von Metazinnsäure in HCl als feste, amorphe Masse, lösl. in wenig H_2O. Die Lsg. wird durch viel H_2O gefällt (Weber, J. **1864.** 244; P. A. **122.** 358).

$4\mathbf{SnO_2.SnCl_4.7H_2O}$ bildet sich beim Trocknen des Niederschlages, der durch überschüssige HCl aus der salzsauren Lsg. von Metazinnsäure gefällt wird; gelblicher, amorpher Rückstand (Weber l. c.). Eine Lsg., enthaltend $4SnCl_2SnCl_4$, wurde erhalten durch Auflösen von $Sn(OH)_4$ in nicht zu verd. Lsg. von $SnCl_4$ (Weber l. c.).

$5\mathbf{SnO_2.SnCl_4}$ in wässeriger Lsg. bildet sich unter Anwendung anderer Mengenverhältnisse beim Auflösen von $Sn(OH)_4$ in $SnCl_4$-Lsg. (Weber l. c.).

Stannostannioxychlorid $Sn_8Cl_{14}O_8.10H_2O = 4SnO_2.3SnCl_4.2SnCl_2$ wurde erhalten durch Auflösen von breiartiger Metazinnsäure in erh., HCl-haltiger, konz. $SnCl_2$-Lsg. Die gelblichbraune Flüss. erstarrt bei niederer T. unter Bildung von gelben, perlglänzenden Blättern, lösl. in H_2O und Alk. (Tschermak, J. **1862.** 169; A. W. [2] **44.** 733; J. pr. **86.** 334).

Zinn und Brom.

Sn bildet mit Br zwei Verbindungen: Zinntetrabromid $SnBr_4$ und Zinndibromid $SnBr_2$.

Zinntetrabromid.

Stannibromid, Zinnbromid, Zweifach-Bromzinn.

$SnBr_4$; MG. 437,84; 100 Thle. enthalten 27,13 Sn, 72,87 Br.

Bildung. Sn verbrennt in Br-Dampf zu $SnBr_4$ (Balard); $SnBr_2$ gibt mit Br $SnBr_4$ (Löwig); bildet sich durch Einwirkung von Br auf Sn unter CS_2 (Personne, J. **1862**. 171; C. r. **56**. 216; J. pr. **88**. 76). Man erhält $SnBr_4$ durch Einwirkung von Br auf Sn in einer **W**-förmigen Röhre und Reinigen durch Dest. (Carnelley und O'Shea, J. **1877**. 278; Ch. N. **36**. 264). Es entsteht ferner beim Erhitzen von Sn mit Cl-haltigem Br. Das Rohprodukt erstarrt nur theilweise und beginnt bei 170° zu sieden. Durch wiederholte Dest. erhält man zwei Fraktionen, das feste $SnClBr_3$ und das flüss. $SnBr_4$ (Raymann und Preis, J. **1884**. 436; A. **223**. 323).

Eigenschaften. Weisse, kryst. Masse, aus $SnCl.Br_3$ erhält man farblose, wasserhelle, grosse Kryst. S. 30° (Carnelly und O'Shea l. c.), 33° (Raymann und Preis l. c.). Schmilzt zur farblosen, stark lichtbrechenden Flüss. Sied. 201° (Carnelley und O'Shea l. c.), 203,3 korrigirt (Raymann und Preis). D. dem MG. $SnBr_4$ entsprechend (Carnelley und O'Shea, J. **1878**. 295; Soc. **33**. 55). SG. 3,322 bei 39° (Bödeker), 3,349 bei 35° (Raymann und Preis). Raucht nicht an der Luft, sublimirt im Glasrohr eingeschlossen bei gewöhnlicher T., zersetzt sich langsam an der Luft, löst sich in H_2O ohne unmittelbare Zersetzung (Carnelley und O'Shea, Raymann und Preis). Beim Erwärmen scheidet sich SnO_2 ab. Lösl. in $SnClBr_3$, aus dem es kryst., löst J und S, wird in der Glühhitze nur wenig zersetzt, absorbirt in der Wärme NH_3 unter Bildung von $SnBr_4.2NH_3$ (Raymann und Preis), zersetzt sich mit konz. H_2SO_4 nicht wesentlich, entwickelt mit HNO_3 lebhaft Br (Balard), bildet mit H_2O und beim Liegen an feuchter Luft das Hydrat $SnBr_4.4H_2O$, farblose, stark glänzende, an der Luft schwach rauchende Kryst. (Raymann und Preis l. c.). $SnBr_4$ bildet mit Ae. eine kryst. Verbindung (Nicklès, J. **1861**. 200; C. r. **52**. 869).

Zinnbromidbromwasserstoffsäure $H_2SnBr_6.8H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von $SnBr_4$ auf Br und Alk., oder bei Einwirkung von $SnBr_4$ auf HBr (Raymann und Preis, J. **1884**. 436; A. **223**. 323). Zur Darstellung versetzt man 100 Thle. geschmolzenes $SnBr_4$ mit 94,1 Thln. einer 50%igen HBr, wobei die Mischung allmählich unter Erwärmung vor sich geht und die Flüss. eine intensiv bernsteingelbe Farbe annimmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Kryst. ab, die den Kolben erfüllen.

Durch wiederholtes Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen wurde die geringe Mutterlauge entfernt (Seubert, B. **20.** [1] 794). Feine, farblose Prismen oder Nadeln, welche an der Luft rasch zerfliessen (Raymann und Preis, J. **1884.** 436; A. **223.** 323). Lebhaft bernsteingelbe, meist in Nadeln kryst. Masse, bei langsamem Abkühlen einer sehr konz. Lsg. Tafeln, wahrscheinlich triklin, äusserst zerfliesslich, an der Luft stark rauchend unter Abgabe von HBr. Während das Verhältniss von Sn:Br zweifellos der Formel H_2SnBr_6 entspricht, lassen die Analysen den H_2O-Gehalt zweifelhaft (7 bis 9 Mol.) erscheinen (Seubert l. c.). Die Verbindung verhält sich wie eine komplexe Säure und bildet Salze. Die Salze der Alkalimetalle Cs, Rb und NH_4 werden als farblose kryst. Niederschläge abgeschieden beim Versetzen der konz. Lsgn. mit H_2SnBr_6. K-Salze werden nicht gefällt, das K-Salz scheidet sich kryst. ab beim Uebergiessen von festem KBr mit der Lsg. von H_2SnBr_6.

$Na_2SnBr_6.6H_2O$, farblose, schwach gelbliche, prismatische Kryst., lösl. in H_2O (Raymann und Preis l. c.). Das Na-Salz bildet sich auch durch Neutralisiren der wässerigen Säure mit Na_2CO_3 und Verdunsten. Durchsichtige, gelbe Nadeln, llösl. in H_2O, nicht zerfliesslich, verwitternd an trockner Luft, schnell bei 90° unter Entweichen von H_2O und $SnBr_4$ und Hinterlassen von NaBr (Seubert).

$CaSnBr_6.6H_2O$, farblose, feine, zerfliessliche Nadeln.

$SrSnBr_6.6H_2O$, kryst., gelbliche, hygroskopische Masse.

$MgSnBr_6.10H_2O$, farblose bis schwach gelbliche, dicke, tafelförmige, zerfliessliche Kryst.

$MnSnBr_6.6H_2O$, grosse, schwach gelbliche, zerfliessliche Kryst.

$FeSnBr_6.6H_2O$, körnige, zerfliessliche, grünlich bis gelblich gefärbte Kryst.

$NiSnBr_6.8H_2O$, apfelgrüne körnige, zerfliessliche Kryst.

$CoSnBr_6.10H_2O$, gelblichrothe, tafelförmige Kryst. (Raymann und Preis l. c.).

Zinndibromid.

Stannobromid, Zinnbromür, Einfach-Bromzinn.

$SnBr_2$; MG. 278,32; 100 Thle. enthalten 42,68 Sn, 57,32 Br.

$SnBr_2$ bildet sich beim Erhitzen von Sn in HBr-Gas (Balard) oder von Sn mit HgBr (Löwig) in hexagonalen Säulen beim Erhitzen der Verbindung von $SnBr_4$ mit Ae. (Nicklès, J. **1861.** 200; C. r. **52.** 869). Beim Erhitzen von Sn in HBr-Gas kondensirt sich dicht hinter der erh. Stelle eine durchsichtige, ölige Flüss., welche beim Erkalten zu einer grauen, schwach durchscheinenden Masse erstarrt. S. 215,5, SG. 5,117 bei 17°. Zersetzt sich durch H_2O theilweise unter Abscheidung eines Oxybromides (Raymann und Preis, J. **1884.** 436; A. **223.** 323). Sn löst sich unter Entwickelung von H sehr langsam in kalter, schneller in kochender HBr; die Lsg. erstarrt beim Eindampfen gallertartig und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von HBr. Aus einer konz. Lsg. von Sn in überschüssiger HBr scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus. Erst bei fortgesetztem Abdampfen erhält

man die gallertartige Masse. Die Nadeln entsprechen mehr der Formel $SnBr_2.H_2O$ als $SnBr_2.2H_2O$ (Raymann und Preis, J. **1884**. 436; A. **223**. 323). Mit NH_4Br bildet sich $(NH_4)_2SnBr_4.H_2O$ in farblosen Nadeln. Aus einer gemischten Lsg. von $SnBr_2$ und NH_4Cl scheiden sich bei starker Kälte grosse, weisse, prismatische, porzellanartige Kryst. von $SnBr_2.2(NH_4Cl).H_2O$ ab, in H_2O lösl. (Raymann und Preis l. c.).

Zinnoxybromide. $Sn_3Br_6O.12HO$ bildet sich aus Baryumzinnbromidlsg., wenn man in dieselbe metallisches Sn legt. Farblose, primatische Kryställchen. Aus der Mutterlauge erhält man

$Sn_3Br_8O_2.10H_2O$, farblose, feine Nädelchen (Raymann und Preis, J. **1884**. 436; A. **223**. 323).

Zinnchlorobromid bildet sich durch Einwirkung von Br auf $SnCl_2$ neben andern Körpern (Substitutionsprodukten) oder durch Behandeln von Sn mit einer Lsg. von Cl in Br (Ladenburg, J. **1870**. 360; Spl. 8. 60); beim Erhitzen von Sn mit Cl-haltigem Br erhält man ein Rohprodukt, das nur theilweise erstarrt und bei 170° zu sieden beginnt. Die zwischen 170 und 190° übergehende Fraktion scheidet nur wenig Krystallisirbares ab, während die von 198 bis 223° übergehende fast vollständig erstarrt. Durch wiederholte Dest. wird die flüss. Fraktion isolirt, welche die Verbindung darstellt (Ladenburg l. c.). Oelartige Flüss., durch H_2O zersetzlich, von keiner konstanten Zusammensetzung.

Stannobromat bildet sich als gelblichweisser Niederschlag, wenn man zu einer Zinnchlorürlsg. Kaliumbromat fügt (Simon, Rep. 65. 207).

Stannibromat bildet sich, wenn wässerige Bromsäure mehrere Wochen lang auf Zinnsäure einwirkt (Rammelsberg, P. A. 55. 87).

Zinn und Jod.

Sn bildet mit J zwei Verbindungen: Zinntetrajodid SnJ_4 und Zinndijodid SnJ_2.

Zinntetrajodid, Stannijodid, Zweifach-Jodzinn SnJ_4; MG. 624,96; 100 Thle. enthalten 19,01 Sn, 80,99 J; bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente (Gay-Lussac, A. ch. **1**. 40). Beim Erwärmen von J und Sn im zugeschmolzenen Rohr findet bei 40° unter Lichtentwickelung eine Vereinigug zu SnJ_4 statt, auch beim Behandeln einer Lsg. von J in CS_2 mit überschüssigem Sn erhält man nur SnJ_4. Hierbei findet die Vereinigung bei gewöhnlicher T. statt (Personne, J. **1862**. 171; C. r. **56**. 216; J. pr. **88**. 76). Es wird kryst. erhalten durch allmähliches Zufügen von 4 Thln. J unter guter Abkühlung zu 1 Thl. unter 6 Thln. CS_2 in einem verschliessbaren Gefäss befindlicher Zinnfeile und Verdunstenlassen (Schneider, J. **1866**. 229; P. A. **127**. 624); bildet sich beim Vermischen der konz. Lsgn. von $SnCl_4$ und KJ, ferner durch Einwirkung von J auf SnSe und $SnSe_2$ (Schneider l. c.), durch Auflösen von Zinnsäurehydrat in HJ (Berzelius). Beim Erhitzen von SnJ_2 an der Luft hinterbleibt SnO_2, während SJ_4 sublimirt

(Henry, Phil. Trans. **1845**. 363). Rothe, kryst. Masse, durch langsames Verdunsten aus der Lsg. in CS_2 Octaëder. S. 146°, erstarrt wieder bei 142° (Personne l. c.). Sied. 295° (Personne l. c.), sublimirt bei 180° (Henry l. c.). Der Dampf verdichtet sich zu rothgelben, salmiakähnlichen Nadeln (Personne l. c.). SG. 4,696 bei 11° (Bödeker, Beziehungen etc. Leipzig 1860), lösl. in CS_2; 1 Thl. löst bei mittlerer T. 1,45 Thle. SnJ_4 (Schneider l. c.); llösl. in Chloroform, CS_2, Benzin, Ae., absolutem Alk., und scheint mit den drei letzteren Verbindungen einzugehen (Personne, J. **1862**. 171; C. r. **56**. 216; J. pr. **88**. 76); lösl. in CH_2J_2 zu einer schwarzen Flüss. Die Lsg. enthält ges. bei 10° 22,9% SnJ_4 und hat SG. 3,481. In der Wärme leichter lösl., kryst. beim Erkalten in braunen, stark lichtbrechenden Octaëdern (Retgers, Ch. C. 1893. **1**. 924; Z. anorg. **3**. 343). Durch Einwirkung von trockenem NH_3-Gas auf die Lsg. von SnJ_4 in CS_2 oder Ae. erhält man die drei Verbindungen $SnJ_4.3NH_3$, $SnJ_4.4NH_3$, $SnJ_4.6NH_3$, erstere gelb, die anderen farblos (Personne, J. **1862**. 171; C. r. **56**. 216; J. pr. **88**. 76). SnJ_4 verbindet sich nicht mit SnO_2 oder den Alkalijodüren (Personne l. c.).

Zinndijodid, Stannojodid, Einfach-Jodzinn, Zinnjodür SnJ_2. MG. 371,88; 100 Thle. enthalten 31,95 Sn, 68,05 J; bildet sich durch Umsetzung einer konz. Lsg. von $SnCl_2$ und KJ in H_2O (Boullay, A. ch. [2] **34**. 372) oder von $SnCl_2$-Lsg. mit HJ (Personne, J. **1862**. 171; C. r. **56**. 216; J. pr. **88**. 76), auch aus einer wässerigen Lsg. von $SnCl_2$ und J scheidet sich SnJ_2 ab, während in der Lsg. $SnCl_4$, $SnCl_2$ und SnJ_4 enthalten sind (Henry, Phil. Trans. **1845**. 363); bildet sich ferner bei der Behandlung von gepulvertem Sn mit HJ (Personne l. c.). Schöne glänzende, gelbrothe Prismen entstehen, wenn man in einer langen Glasröhre konz. HJ mit Stanniolstreifen tagelang zum Sieden erh. oder wenn man Sn mit HJ im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 150° erh. Je nach langsamer oder schneller Abkühlung bilden sich beim Erhitzen von Sn mit Jodamyl gelbrothe Quadratoctaëder oder glänzende, schwefelgelbe Prismen, die allmählich gelbroth werden (Wöhler und Dünhaupt, J. **1853**. 369; A. **86**. 374). Rothgelbe Nadeln, welche über H_2SO_4 getrocknet noch hartnäckig H_2O zurückhalten. Sie destilliren bei der T. des schmelzenden Glases und liefern dabei eine lebhaft rothe, kryst. Masse, werden durch H_2O zum Theil in SnO und HJ zersetzt, lösl. in wässeriger Lsg. der Alkalichloride und -jodide, sowie in verd. HCl, kaum lösl. in CS_2, Benzin, Chloroform. SnJ_2 vereinigt sich mit SnO_2 in mehreren Verhältnissen, bildet die Verbindung $SnJ_2NH_4J.6H_2O$ (Personne l. c.; Boulley, A. ch. [2] **34**. 372).

Zinnoxyjodide erhält man durch Einwirkung von H_2O auf SnJ_2 und dessen Doppelverbindungen:

$3SnJ_2SnO$;
$3SnJ_2.2SnO$;
SnJ_2SnO;
$SnJ_2.2SnO$, orangegelbe Pulver, durch H_2O zersetzbar (Personne).

Zinnchlorojodür SnClJ scheidet sich aus der Mischung von wässerigem $SnCl_2$ und J ab, nachdem SnJ_2 und SnJ_4 auskryst. sind. Strohgelbe, seidenglänzende Kryst., zerfällt mit H_2O sogleich in unlösl. SnJ_2 und lösl. $SnCl_2$ (Henry, Phil. Trans. **1845**. 363).

Zinnjodate bilden sich durch Wechselwirkungen der Lsgn. von Zinnchlorür und Natriumjodat (Rammelsberg, P. A. **44**. 567).

Zinn und Fluor.

Sn bildet mit Fl Zinndifluorid $SnFl_2$; das Tetrafluorid $SnFl_4$ ist in wässeriger Lsg. anzunehmen.

$SnFl_4$. Wässerige HFl löst SnO_2 (Gay-Lussac und Thénard). Die Lsg. gerinnt in der Siedehitze (Berzelius).

Zinnfluorür, Stannofluorid, Einfach-Fluorzinn $SnFl_2$ bildet sich beim Auflösen von SnO in HFl und Abdampfen bei Luftabschluss. Kleine, weisse, sehr glänzende Kryst., llösl. in H_2O (Gay-Lussac und Thénard). Undurchsichtige Säulen, die sich an der Luft leicht in Zinnoxyfluorid verwandeln (Berzelius, P. A. **1**. 34), dünne rhombische Tafeln (Marignac, J. **1857**. 127; C. r. **45**. 650). Man erhält je nach der angewandten Menge HFl $SnFl_2$ oder eine Fluorzinnfluorwasserstoffverbindung (Frémy, J. **1856**. 304; A. ch. [3] **47**. 37).

Die Doppelsalze des $SnFl_2$ erhält man durch Eintragen von Stannohydroxyd in saure Lsg. von NH_4Fl, KFl oder NaFl. Es bilden sich die schön kryst. Salze

$SnFl_2 . 2NH_4Fl . 2H_2O$,
$3SnFl . 2KFl . H_2O$,
$3SnFl_2 . 2NaFl$ (R. Wagner, J. **1886**. 330; B. **1886**. 896).

Zinn und Schwefel.

Sn bildet mit S Zinnsulfid SnS_2 und Zinnsulfür SnS, welche den beiden O-Verbindungen SnO_2 und SnO entsprechen.

Zinnsulfid.

Stannisulfid, Zweifach-Schwefelzinn, Musivgold.

SnS_2; MG. 182,76; 100 Thle. enthalten 65,00 Sn, 35,00 S.

Geschichtliches. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind keine genauen Angaben vorhanden und es erscheint zweifelhaft, ob, wie vielfach angegeben wird, Kunkel, der von einer Verbindung von S mit geschmolzenem Sn spricht (Laboratorium chymicum) dieselbe thatsächlich besessen hat (Kopp, Gesch. **4**. 130). Im 18. Jahrh. findet es Verwendung als Malerfarbe (unechtes Malergold, Judengold, Aurum mosaicum oder musivum) sowie als antisyphilitisches Heilmittel, da es durch Erhitzen von Zinnamalgam mit S und NH_4Cl dargestellt, und deshalb für Hg-haltig gehalten wurde. 1771 lehrte Woulf die Darstellung und den Nachweis der Abwesenheit von Hg. Pelletier hielt 1792 Sn,

S und viel O. Proust 1805 Sn, S und wenig O für die Bestandtheile, Davy und Berzelius wiesen 1812 die Abwesenheit von O nach (nach Kopp l. c.).

Bildung. Sn vereinigt sich zwar bei höherer T. direkt mit S, SnS_2 kann indess auf diesem Wege nicht dargestellt werden, da in Folge der hohen Reaktionswärme die Dissociation des gebildeten SnS_2 die Bildung überwiegt. Zur Vermeidung der T.-Erhöhung werden daher flüchtige Körper (NH_4Cl) beigemengt. SnS_2 bildet sich ferner beim Erhitzen von S mit $SnCl_2.NH_4Cl$ unter Verflüchtigung von $SnCl_4.NH_4Cl$; beim Erhitzen von SnO oder SnO_2 mit S (Proust, N. Gehlen **1.** 250), beim Erhitzen von SnS mit HgS, wobei Hg frei wird (Pelletier, Cr. A. 1797. **1.** 46), oder von SnS mit $HgCl_2$ unter Bildung von $SnCl_4$ und HgS (Woulf, Cr. J. **1.** 149), bildet sich ferner beim Erhitzen von SnS mit NH_4Cl und S. Die Angabe von Proust (l. c.), dass sich SnS_2 durch Einwirkung von S auf $SnCl_2$ bilde, fand Schneider nicht bestätigt. Es bilden sich $SnCl_4$ und SnS (Schneider, J. **1866.** 225; P. A. **127.** 624).

Zur Darstellung erh. man gleiche Theile fein gesiebte Zinnfeile, S und NH_4Cl (Pelletier l. c.); 4 Thle. Zinnfeile, 3 Thle. S, 2 Thle. NH_4Cl (Woulf l. c.), oder man erh. ein gepulvertes Amalgam aus 2 Thln. Sn, 2 Thln. Hg mit 1,5 Thln. S und 1 Thl. NH_4Cl (Thénard), oder ein gepulvertes Amalgam aus 12 Thln. Sn, 6 Thln. Hg mit 7 Thln. S und 6 Thln. NH_4Cl (Woulf l. c.), oder ein gepulvertes Amalgam aus 12 Thln. Sn und 3 Thln. Hg mit 7 Thln. S, 3 Thln. NH_4Cl, oder man erh. 2 Thle. SnO mit 1 Thle. S (Proust l. c.), oder 8 Thle. SnO_2, 7 Thle. S, 4 Thle. NH_4Cl (Woulf l. c.), oder 10 Thle. SnS, 5 Thle. S und 4 Thle. NH_4Cl (Woulf), oder 5 Thle. SnS, 1 Thl. $SnCl_2$ und 2 Thle. S (Woulf), oder 5 Thle. SnS und 8 Thle. $HgCl_2$ (Woulf l. c.). Zur Darstellung des Musivgoldes wird ein heiss bereitetes Amalgam aus 2 Thln. Sn und 1 Thl. Hg zerrieben mit 1 Thl. NH_4Cl und 1 Thl. Schwefelblumen gemischt und im Glaskolben im Sandbade sublimirt. Nach dem Zerschlagen des Kolbens findet sich auf der Oberfläche NH_4Cl, darunter eine Schicht Zinnober und als unterste Schicht das Musivgold (Reboulleau, J. **1849.** 628; Inst. **1849.** 241; C. r. **29.** 125). Das Musivgold kann ferner erhalten werden durch Leiten von $SnCl_4$ mit H_2S durch ein glühendes Rohr. Der beim Einleiten von H_2S in Stannisalzlsgn. bei Gegenwart von HCl erhaltene Niederschlag, sowie der durch HCl oder Essigsäure in der Sulfostannatlsg. hervorgebrachte enthält H_2S und geht beim Trocknen unter Luftabschluss in mattgoldgelbes SnS_2 über (Kühn, J. **1852.** 390; A. **84.** 110). Durch Sättigung einer zum Sied. erh. Lsg. von 4 Thln. kryst. $SnCl_2$ in 20 Thln. H_2O und 1 Thl. konz. H_2SO_4 oder 2 Thln. HCl mit SO_2. Das gefällte amorphe Produkt geht nach dem Auswaschen und Trocknen durch Sublimation in ausgezeichnet schönes Musivgold über (Kletzinsky, J. **1864.** 822; D. **174.** 245).

Eigenschaften. Goldfarbene, feine Schuppen oder sechseckige Blätter, graphitartig anzufühlen. SG. 4,42 bis 4,60 (Clarke, Const. of nature **1**). Spez. Wärme von 12 bis 95° 0,11932 (Regnault,

A. ch. [3] **1**. 129; P. A. **53**. 60, 243). Dissociirt bei der Glühhitze in SnS und S (Berzelius l. c.; Gay-Lussac, A. ch. **1**. 40). Musivgold, orangegelb, wird beim Erhitzen dunkelroth, fast schwarz (Houston, J. **1871**. 146; Ch. N. **24**. 177). Beim Erhitzen unter Luftzutritt bildet sich SO_2 und SnO_2. Zerfliesst bei gewöhnlicher T. im Cl-Gas zu einer braunen Flüss., die zu gelben Kryst. erstarrt (H. Rose) und eine Verbindung von SCl_2 mit $SnCl_4$ darstellt (Casselmann, J. **1852**. 395; A. **83**. 257), bildet mit J eine Verbindung SnS_2J_4 (Schneider, J. **1860**. 186; J. pr. **79**. 419). Durch H_2S gefälltes SnS_2 löst sich quantitativ in heisser konz. HCl zu $SnCl_4$, das durch Erhitzen in den kryst. Zustand übergeführte SnS_2 (Musivgold) wird durch konz. HCl oder HNO_3 nicht gelöst, wohl aber durch starkes Königswasser (H. Rose, J. **1859**. 204; P. A. **106**. 652); bildet mit Lsgn. von KOH und K_2CO_3 Stannat und Sulfostannat, mit KCN geschmolzen entsteht ebenfalls Sulfostannat (H. Rose, J. **1853**. 669; P. A. **91**. 104). SnS_2 löst sich in lösl. Sulfiden (K_2S, $(NH_4)_2S$ etc.) unter Bildung von Sulfostannaten, in Seleniden zu Selenostannaten (Ditte, J. **1882**. 343; C. r. **94**. 792, 864; A. ch. [5] **27**. 145), bildet mit einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in NaCl CuS und $SnCl_4$ (Raschig, J. **1884**. 432; B. **1884**. 697).

Sulfozinnsäure. SnS_2 verhält sich bezüglich seiner chemischen Reaktionen ganz analog dem SnO_2. Ebenso wie man mit SnO_2 und H_2O die Reihe erhält

$$SnO_2 \qquad SnO_3H_2 \qquad SnO_4H_4$$

so erhält man mit SnS_2 und dem dem H_2O auch seinerseits analogen H_2S (Hydrothion, Berzelius) die Reihe

$$SnS_2 \qquad SnS_3H_2 \qquad SnS_4H_4$$

Diese S-Verbindungen sind dann ebenso wie die O-Verbindungen Säuren, Sulfozinnsäuren, und es kann daher grade so, wie SnO_2 als Zinnsäureanhydrid zu betrachten ist, SnS_2 als ein „Säureanhydrothionid" angesehen werden. Die beiden Sulfozinnsäuren sind gemäss der chemischen Nomenklatur als Meta- und Orthosäuren zu unterscheiden. Mit Sicherheit sind die freien Säuren nicht bekannt (vergl. jedoch unten). Ihre Alkalisalze bilden sich einerseits durch Vereinigung der Metallsulfide mit dem Anhydrothionid, andererseits aus den in Lsg. als vorhanden anzunehmenden Säuren (vergl. unten) unter Austritt von H_2S mit den Hydrosulfiden, nach dem Schema der Salzbildung aus Säure und Base. Man erhält so die Sulfostannate. Für die Bildung dieser Verbindungen ist alsdann noch eine dritte Form der Salzbildung bemerkenswerth, die Vereinigung von Zinnmonosulfid mit Alkalipolysulfiden, z. B. $SnS + Na_2S_2 = Na_2SnS_3$. Diese Salzbildung würde analog sein einer Bildung von Stannaten aus SnO und Alkalisuperoxyd $SnO + Na_2O_2 = Na_2SnO_3$. Die Sulfostannate sind wohl charakterisirte Körper, die isolirt erhalten werden können. Dies Verhalten des Schwefelzinns entspricht durchaus der Stellung des Sn im periodischen System, speziell seinen Beziehungen zu C, Si und Ge. Die Analogie von CS_2, SiS_2, GeS_2 und SnS_2, sowie deren H_2S- und Alkalisulfidverbindungen ist eine ausgesprochene.

H_2SnS_3. Wird Sn allmählich zu geschmolzenem Na_2S_5 gesetzt, so tritt eine heftige Reaktion ein, nach dem Erkalten finden sich u. a.

glasglänzende Kryst. von der Zusammensetzung $Na_2S.SnS_2 + H_2O$. Dieselben werden an der Luft bald matt; erh. schmelzen sie unter Gasentwickelung zu einer dunkelbraunen Masse. Diese gibt mit H_2O eine dunkelfarbige Lsg., die beim Zusatz von HCl oder Essigsäure zur konz. Flüss. unter Entwickelung von wenig H_2S einen dunkeln Niederschlag abscheidet von $H_2S.SnS_2$ (Kühn, J. **1852**. 390; A. **84**. 110). Wenn man in eine Lsg., die $SnCl_4$ und Kalium- oder Ammoniumoxalat enthält, H_2S einleitet, so bilden sich gelbe oder braune Lsgn., die erst noch einiges SnS_2 (mit S gemengt) absetzen. Dieselben Lsgn. entstehen beim Behandeln eines Sulfostannates mit der berechneten Menge Oxalsäure. Die Lsgn. können ziemlich stark verdunstet werden, ohne einen Niederschlag zu geben. HCl fällt sofort einen gelben Niederschlag. Alkalien und deren Karbonate bewirken Entfärbung, mit Metallsalzen entstehen Niederschläge. In der aus Natriumstannatlsg. durch H_2S hergestellten Sulfostannatlsg. befindet sich wahrscheinlich die Verbindung H_2SnS_3, in der durch Versetzen mit Oxalsäure entstandenen vielleicht $H_2Sn_2S_5$ (L. Storch, Ch. C. 1889. **2**. 313; M. ch. **10**. 255).

Sulfostannate. Das durch H_2S aus HCl-haltigen Stannisalzlsgn. gefällte Schwefelzinn ist in lösl. Alkalisulfiden lösl. (Anwendung von $[NH_4]_2S$ oder K_2S in der Analyse). Die Lsgn. enthalten die entsprechenden Sulfostannate der Alkalien. Man erhält dieselben auch durch Einwirkung von lösl. Sulfiden auf SnS_2 oder von Polysulfiden auf SnS (Ditte, J. **1882**. 374; C. r. **95**. 641).

$K_2SnS_3.3H_2O$ entsteht durch Auflösen von SnS in K_2S_2, oder von Sn und S in einer siedenden konz. Lsg. von K_2S. Farblose, durchsichtige Prismen (Ditte l. c.).

$Na_2SnS_3.3H_2O$ wie das vorige (Ditte l. c.).

$(NH_4)_2SnS_3.2SnS.6H_2O$ (saures Salz) bildet sich aus Sn und Ammoniumpolysulfid; gelbe, zersetzliche Blättchen (Ditte l. c.).

$BaSnS_3.8H_2O$ bildet sich durch Lösen von Sn in einer Lsg. von S in BaS. Durchsichtige, citronengelbe, in kaltem H_2O unzersetzt lösl. Kryst. (Ditte l. c.).

$SrSnS_3.12H_2O$ bildet sich analog dem vorhergehenden. Dicke, durchsichtige, farblose Prismen (Ditte l. c.).

$CaSnS_3CaS.14H_2O$ (basisches Salz) bildet sich analog dem vorigen. Citronengelbe, durchsichtige, glänzende Kryst. (Ditte l. c.).

Zinnchloridzinnsulfid $SnS_2.2SnCl_4$ entsteht aus $SnCl_4$ bei der Einwirkung von trockenem H_2S unter Entwickelung von HCl und bildet eine gelbliche Flüss. (Dumas, Schw. **66**. 409; J. ch. méd. **66**. 409), verbindet sich mit den meisten Säurechloriden zu krystallisirenden Verbindungen (Bertrand, J. **1880**. 940; Bl. [2] **33**. 631).

SnS_2J_4 bildet sich beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. Musivgold und 2 Aeq. J in einer CO_2-Atm. Dasselbe schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüss., welche kryst. erstarrt, bei stärkerem Erhitzen aber sich zu einem dunkelgelben Sublimat von obiger Zusammensetzung verflüchtigt. Lösl. in CS_2 und Chloroform. Kryst. aus CS_2 in anscheinend rhombischen, rothen Kryst., wird durch Alk. unter Abscheidung von S, durch H_2O unter Abscheidung von S und SnO_2 sowie Bildung von HJ zersetzt, durch Alkalien in ähnlicher Weise, durch HCl und HNO_3 unter Abscheidung von S. Musivgold wird von einer

Lsg. von J in CS_2 nicht angegriffen, wohl aber gefälltes und getrocknetes SnS_2 unter Bildung obiger Verbindung (R. Schneider, J. **1860**. 186; J. pr. **79**. 419).

SnS_2TeS_2, dunkelbrauner Niederschlag (Berzelius).

$SnS_2As_2S_3$ entsteht durch Fällen von $SnCl_4$-Lsg. mit Na_3AsS_3-Lsg. Gelber, schleimiger Niederschlag, beim Trocknen gelb (Berzelius, P. A. **7**. 127).

$SnS_2As_2S_5$ entsteht durch Fällen einer Lsg. von $SnCl_4$ mit Na_3AsS_4 oder mit $NaAsS_3$. Blassgelber, schleimiger Niederschlag, nach dem Trocknen gelb (Berzelius l. c.).

SnS_2CS_2, wässeriges $CaCS_3$ (siehe bei CS_2) fällt Zinnoxydsalze braungelb (Berzelius l. c.).

Zinnsesquisulfid, Anderthalbfach Schwefelzinn Sn_2S_3 wird erhalten durch schwaches Glühen eines Gemenges von 3 Thln SnS und 1 Thl. S. Graugelbe, metallglänzende Masse, zersetzt sich mit HCl in H_2S, $SnCl_2$ und SnS_2, gibt bei Luftabschluss geglüht S und SnS. KOH löst es als K_2SnS_3 neben K_2SnO_3 unter Hinterlassung von SnS (Berzelius).

Zinnsulfür.

Stannosulfid, Einfach-Schwefelzinn.

SnS; MG. 150,78; 100 Thle. enthalten 78,79 Sn, 21,21 S.

Bildung. Stanniol entzündet sich im S-Dampfe unter Bildung von SnS (vergl. SnS_2-Dissociation). SnS bildet sich ferner durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinnfeile mit S als blätterige, glänzende Masse, die sich im H-Strom im Porzellanrohr bei lebhafter Rothglut sublimiren lässt (A. Ditte, J. **1883**. 403; C. r. **96**. 1796). Sn bildet mit geschmolzenem Na_2S_5 SnS (Kühn, J. **1852**. 390; A. **86**. 110). Letzteres wird rein und kryst. erhalten durch Eintragen des mittelst H_2S aus SnO-Lsg. gefällten Sulfüres in schmelzendes $SnCl_2$, wobei es aus demselben umkryst. (Schneider, J. **1855**. 396; P. A. **95**. 169; J. pr. **65**. 249). Die Angabe von Proust, dass S auf geschmolzenes $SnCl_2$ unter Bildung von SnS_2 und $SnCl_4$ einwirkt, fand Schneider nicht bestätigt. Es bildet sich $SnCl_4$ und SnS, das sich bei Ueberschuss von $SnCl_2$ löst und beim Erkalten in Kryst. abgeschieden wird (Schneider, J. **1866**. 225; P. A. **127**. 624). SnS wird endlich erhalten durch Trocknen des aus Stannolsgn. gefällten Schwefelzinns.

Eigenschaften. Dunkel bleigraue Masse von blätterigem Gefüge. SG. 4,85 bis 5,27 (Clarke, Const. of nature **1**.), 4,973 (Schneider, J. **1855**. 396; P. A. **95**. 169; J. pr. **65**. 249), 5,0802 bei 0° (Ditte, J. **1883**. 403; C. r. **96**. 790); schmilzt bei Rothglut, dehnt sich beim Erstarren aus (Ditte l. c.). Spez. Wärme von 13 bis 98° 0,08365 (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129; P. A. **53**. 60, 243), verwandelt sich mit H in der Glühhitze langsam in H_2S und Sn (H. Rose, Elsner, J. pr. **17**. 233), dissociirt nur theilweise im H-Strom und kann bei Rothglut durch Sublimation darin gereinigt werden (Ditte l. c.). SnS wird von trockenem HCl bei gewöhnlicher T. nicht

angegriffen, beim Erhitzen bildet sich H_2S und $SnCl_2$, und zwar um so rascher, je höher die T. steigt. Wässerige HCl greift kryst. SnS an, sobald sie eine Konzentration von 8,3% besitzt. Bei Ueberschuss von SnS bildet sich $SnCl_2$ und H_2S. Untersuchung des hierbei entstehenden Gleichgewichtszustandes A. Ditte (J. **1883.** 401; C. r. **97.** 42). SnS löst sich in kochender HCl (H. Rose, J. **1859.** 200; P. A. **106.** 652), wird durch kochende HNO_3 langsam, leicht durch kochende HCl angegriffen (R. Schneider, J. **1855.** 396; P. A. **95.** 169; J. pr. **65.** 249), wird bei gewöhnlicher T. durch Cl in $SnCl_2$ und $SnCl_4.2SCl_4$ zersetzt, zersetzt sich mit PH_3 bei gelinder Wärme in H_2S, P und Sn (H. Rose, P. A. **24.** 335); beim Schmelzen mit KCN entsteht Sn neben KSCN, dagegen nach H. Rose (J. **1853.** 669; P. A. **91.** 104) Sn neben SnS_2, welches mit dem gebildeten K_2S sich zu K_2SnS_3 vereinigt. Bei gewöhnlicher T. wird SnS nicht merklich von einer Lsg. von K_2S gelöst, so lange die Konzentration $20K_2S$ auf $100H_2O$ nicht überschreitet. Bei einer konzentrirteren Lsg. verwandelt sich das SnS in eine graue, schwammige Masse von reinem Sn. In sehr konz. K_2S-Lsg. wird das Sn unter Entwickelung von H in K_4SnS_4 übergeführt. Bei Zutritt von Luft wird etwas K_2S in KOH und S zersetzt, der sich mit SnS zu SnS_2 verbindet und in Lsg. geht. Setzt man zu in H_2O suspendirtem SnS KOH, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein: $K_2O + SnS \rightleftarrows K_2S + SnO$. Die Zersetzung von SnS nimmt zu mit höherer T. und der Konzentration der Kalilauge. Eine konz. Lsg. zerstört SnS sofort und hinterlässt Sn. Bei Gegenwart von Luft kann daher auch eine verd. Lsg. von K_2S nach und nach SnS auflösen. Ist die ursprüngliche Lsg. sehr konz., so zersetzt sich das SnS unter Bildung von K_4SnS_4 und metallischem Sn. Reines $(NH_4)_2S$ löst SnS nicht leichter als K_2S. Bei Gegenwart von Luft bildet sich NH_3 und freier S, der sich in der Flüss. löst; das Ammoniumpersulfid wird aber durch SnS unter Bildung von $(NH_4)_4SnS_4$ reduzirt. Das freigewordene NH_3 ist ohne Einwirkung (Ditte, J. **1882.** 343; C. r. **94.** 792, 864; A. ch. [5] **27.** 145). SnS wird beim Schmelzen mit Na_2CO_3 sowie mit Na_2CO_3 und Kohle theilweise zu Sn reduzirt (Berthier, A. ch. **43.** 169), scheint mit Sn in allen Verhältnissen zusammen schmelzbar zu sein, bildet beim Schmelzen von 85 Thln. mit 87 Thln. Na_2CO_3 50 Thln. S und 30 Thln. Kohle, Ausziehen mit H_2O und Abdampfen verschiedene Sulfostannate (Höring, J. **1851.** 355; Pharm. Z. **1851.** 120), mit einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in NaCl Cu_2S und $SnCl_2$ (Raschig, J. **1884.** 432; B. **1884.** 697).

Zinnsulfhydrat wird erhalten, wenn H_2S in eine neutrale oder schwach angesäuerte Lsg. von Stannochlorid geleitet wird, als schwarzbrauner Niederschlag; verwandelt sich in der Hitze unter Abgabe von H_2O in SnS, wird von verd. HCl leichter als SnS angegriffen (Ditte, J. **1883.** 401; C. r. **97.** 42); löst sich in Ammoniummonosulfid.

$SnS.TeS_2$, brauner Niederschlag (Berzelius).

$SnS.As_2S_3$, durch Fällen von $SnCl_2$-Lsg. mit Na_3AsS_3 erhaltener dunkelrothbrauner Niederschlag, unschmelzbar (Berzelius, P. A. **7.** 147).

$SnS.As_2S_5$ entsteht durch Fällen von $SnCl_2$-Lsg. mit Na_3AsS_4 oder mit $NaAsS_3$; dunkelkastanienbrauner Niederschlag (Berzelius P. A. **7.** 28).

$SnS.Sb_2S_5$, Schlippe'sches Salz fällt $SnCl_2$-Lsg. dunkelbraun (Rammelsberg).

$SnS.CS_2$, wässeriges $CaCS_3$ fällt Zinnoxydulsalze dunkelbraun (Berzelius).

Sn tritt in die Säuren des S als Metall ein und es sind sowohl Stanno- als Stannisalze dieser Säuren bekannt. In den wässerigen Lsgn. dieser Salze ist Sn als positives Ion mit doppelter und vierfacher elektrischer Ladung enthalten.

Stannothiosulfat. H_2SO_3 bildet mit Sn SnS und Stannothiosulfat; nur in der Lsg. bekannt (Fourcroi und Vauquelin). Nach Berzelius erhält man hierbei wenig Thiosulfat, hingegen viel Sulfit.

Stannithiosulfat unbekannt.

Stannohydrosulfat bildet sich in Lsg. beim Zusammenbringen von frischgefälltem SnO mit Unterschwefelsäure; zersetzt sich beim Konzentriren der Lsg. in SnS (Bouquet, J. **1847/48**. 436; A. **64**. 278).

Stannihydrosulfat unbekannt.

Stannosulfit. $(NH_4)_2SO_3$ fällt aus $SnCl_2$-Lsg. in der Kälte viel, beim Kochen alles Sn als basisches Stannosulfit. Dasselbe zersetzt sich beim weiteren Kochen unter Abscheidung von SnO (Berthier, A. ch. [3] **7**. 81).

Stannisulfit unbekannt.

Stannosulfat $SnSO_4$ wird erhalten durch Oxydation von SnS mit HgO bei dunkler Glühhitze (Berzelius); durch Lösen von Sn in nur wenig verd. H_2SO_4. Die Bildung von Zinnsulfat durch Einwirkung von H_2SO_4 auf Sn erfolgt nur bei höherer T. Ein Gemisch von 1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. HNO_3 und 3 Vol. H_2O ist aber (unter Entwickelung von N_2O) ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Sn (Basset, Ch. C. **1886**. 343; Ch. N. **53**. 172). Kryst. in Blättchen aus einer heiss ges. Lsg. von frisch gefälltem SnO in verd. H_2SO_4 (Bouquet, J. **1847/48**. 436; A. **4**. 278); durch Fällen von $SnCl_2$-Lsg. mit H_2SO_4 (Bouquet l. c.); kryst. beim Erkalten in weissen Nadeln (Berthollet). Sehr lösl. in H_2O. Die Lsg. trübt sich bald unter Absatz eines basischen Salzes, wird durch einige Tropfen H_2SO_4 wieder klar, hinterlässt beim Glühen SnO_2, vereinigt sich mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ zu krystallisirbaren Verbindungen (Bouquet l. c.); kryst. nicht beim Erkalten einer siedend ges. Lsg., 1 Thl. löst sich in 5,3 Thln. H_2O von 19° und 5,5 Thln. von 100°, scheidet sich beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum in mikroskopischen Kryst. ab (Marignac, J. **1857**. 221; C. r. **45**. 650). Beim Glühen in H wird es zu Sn neben wenig SnS reduzirt (Arfvedson, P. A. **1**. 74).

Stannisulfat $Sn(SO_4)_2.2H_2O$. $Sn(OH)_4$ (durch Zersetzung von $SnCl_4$ mit Alkali) löst sich in kochender verd. H_2SO_4, aus der farblosen Lsg. kryst. beim Eindampfen $SnO_2.2H_2SO_4.[Sn(SO_4)_2.2H_2O]$. $Sn(OH)_4$ löst sich leicht in NH_3. Die Lsg. gibt an der Luft verdunstet eine glasige, harte Masse, die sich in einer Mischung gleicher Theile H_2O und H_2SO_4 auflöst, die Lsg. liefert beim Verdampfen ebenfalls $SnO_2.2H_2SO_4$ (Ditte, J. **1887**. 547; C. r. **104**. 172). Pulverige Metazinnsäure gibt beim Lösen in H_2SO_4 ebenfalls $SnO_2.H_2SO_4$. Derselbe Körper bildet sich auch beim Lösen der durch Zersetzung eines Metastannates mit Säure erhaltenen Zinnsäure. Es bildet sich diese Verbindung über-

haupt mit allen Arten von Zinnsäure, auch mit SnO_2. Die Verbindung kryst. jedoch verschieden je nach der Konzentration der Lsg. Bei viel H_2O Nadeln, bei wenig hexagonale oder rhombische Blättchen, manchmal Rhomboëder, aus konz. H_2SO_4 komplizirte hexagonale Kryst. Wird durch H_2O zersetzt. Die durch Zerfliessen an der Luft erhaltene Lsg. gibt beim Eindampfen eine hygroskopische Masse, die nicht mehr kryst. Alk. zersetzt dieselbe unter Entziehung von H_2SO_4, Ae. verändert sie nicht. Lösl. in verd. H_2SO_4 (Ditte, J. **1887**. 547; C. r. **104**. 172).

Basisches Stannisulfat $SnOSO_4.H_2O$. Aus der Lsg. von SnO_2 in heisser H_2SO_4 erhält man beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte, die sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten aber wieder gallertartig abscheidet. Durch Versetzen der heissen Lsg. mit Ae. werden jedoch mikroskopische Kryst. von $SnOSO_4.H_2O$ erhalten. Llösl. in kaltem H_2O, doch nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von $Sn(OH)_4$ zersetzlich (Ditte, J. **1887**. 547; C. r. **104**. 172).

Stannotetrathionat bildet sich beim Fällen von $SnCl_2$ durch Tetrathionsäure (Fordos und Gélis).

Zinn und Selen.

Man kennt die den S-Verbindungen analogen Selenide SnSe Zinnselenür, Einfach-Selenzinn, Stannoselenid und $SnSe_2$ Zinndiselenid, Zweifach-Selenzinn (siehe Bd. I. S. 703). $SnSe_2$ verhält sich ebenso wie SnS_2 analog SnO_2 und bildet mit Selenalkalien die Salze der Selenozinnsäure, die Selenostannate (siehe Bd. I. S. 704). Auch mit Schwefelalkalien bildet es Salze, welche als Selenostannate aufzufassen sind, in denen Se durch S zersetzt ist (siehe Bd. I. S. 704).

Sn tritt auch in die Sauerstoffsäuren des Se als Metall an. Es ist das basische Salz bekannt **$SnOSeO_4.H_2O$** (Ditte, J. 1887. **1**. 547; C. r. **104**. 172).

Zinn und Tellur.

Es ist die Verbindung SnTe erhalten worden (siehe Bd. I. S. 731).

Zinn und Stickstoff.

Eine Verbindung des Sn mit N ist nicht bekannt, hingegen tritt Sn als Metall in die Säuren des N ein.

Stannonitrat $Sn(NO_3)_2.20H_2O$. Sehr verd. HNO_3 löst Sn in der Kälte nicht unter Entwickelung von NO, sondern unter Bildung von NH_3 als Oxydul auf (Proust). Es entsteht ferner durch Auflösen von Stannohydroxyd in verd. HNO_3 (Berzelius); durch Fällung der Lsg. von $SnCl_2$ durch $Pb(NO_3)_2$ und Abfiltriren von $PbCl_2$ (Fischer, Schw.

56. 360). Zur Darstellung von $Sn(NO_3)_2$ wird SnO (SnO_2-frei) in HNO_3 vom SG. 1,2 unter Abkühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung gelöst, worauf bei —20° reichliche Mengen von wasserhellen, dem $KClO_3$ ähnlichen Blättchen auskryst., welche der Formel $Sn(NO_3)_2.20H_2O$ entsprechen (R. Weber, J. **1882**. 341; J. pr. **26**. 121). Neben diesem leicht zerfliesslichen und zersetzlichen Salze entsteht noch ein schwer lösl., kryst., basisches Salz:

$2SnO.N_2O_5$, das sich bei längerer Berührung der Lsg. des neutralen $Sn(NO_3)_2$ mit überschüssigem SnO bildet und rein als kryst. Niederschlag erhalten wird beim Zusatz einer zur gänzlichen Fällung ungenügenden Menge Na_2CO_3 zu einer frisch bereiteten Lsg. von $Sn(NO_3)_2$. Im trockenen Zustand ein schneeweisses, aus mikroskopischen, rechtwinkeligen Prismen bestehendes Pulver, welches durch H_2O theilweise zersetzt wird und beim Erhitzen auf 100° oder durch Stoss detonirt. Dasselbe basische Salz entsteht auch, wenn HNO_3 vom SG. 1,2 auf überschüssiges Sn oder auf Sn-reiche Pb-Legirungen, oder wenn Metallnitrate auf Sn einwirken. Wird ein Stanniolblatt mit einer feuchten Mischung von S und KNO_3 umgeben, ein dünnes Cu-Blech darauf gelegt, mit derselben Mischung bestreut, und das Ganze sich selbst überlassen, so schwärzt sich das Cu und das Stanniol verwandelt sich in eine graue, zerreibliche, leicht entzündliche, unter Funkensprühen abbrennende Masse. Es bildet sich zunächst CuS, welches sich zu $CuSO_4$ oxydirt; dieses setzt sich mit KNO_3 um und das $Cu(NO_3)_2$ verwandelt das Sn in das leicht detonirende basische $2SnO.N_2O_5$ (R. Weber, J. **1882**. 341; J. pr. [2] **26**. 121).

Stanninitrat. Zinnoxydhydrat löst sich reichlich in HNO_3 und neutralisirt sie vollständig. Bei Anwendung stärkerer Säure bilden sich seidenglänzende Schuppen. Die Lsg. zersetzt sich bei 50° unter Abscheidung von gallertartigem Oxydhydrat, bei Anwesenheit von NH_4NO_3 findet keine Zersetzung statt (Berzelius).

Zinn und Phosphor.

Sn verbindet sich mit P zu homogenen Massen von wechselnder Zusammensetzung (Phosphorzinnlegirungen).

Phosphorzinn. Man wirft P auf geschmolzenes Sn, oder man schmilzt gleiche Theile Sn und P_2O_5 zusammen, wobei sich neben Stanni- oder Stannophosphat Phosphorzinn bildet (Pelletier, Landgrebe, Schw. **55**. 104). Es entsteht auch durch Erhitzen eines Gemenges von 3 Thln. glasigem P_2O_5 mit 1 Thl. Kohle und 6 Thln. Sn; durch Zusammenschmelzen von glasigem P_2O_5 mit Sn; durch Ueberleiten von P-Dampf über geschmolzenes Sn; durch Aufwerfen von P auf geschmolzenes Sn (Natanson und Vortmann, J. **1877**. 277; B. **1877**. 1459); bildet sich ferner beim Erhitzen von 6 Thln. Zinnfeile oder 8 Thln. SnO_2 mit 1 Thl. Kohle, 10 Thln. Beinasche, 5 Thln. Quarzpulver und 5 Thln. Borsäure (Berthier; A. ch. **33**. 180); bei der Zersetzung von $3SnCl_4.2PH_3$ durch H_2O als gelbes Pulver (H. Rose, P. A. **24**. 326). Beim Erhitzen von Sn mit P im zugeschmolzenen Rohr

(mit MgO in ein eisernes Rohr eingebettet) werden zwei Verbindungen erhalten: SnP (schon von Schrötter dargestellt) und SnP_2, letztere schwarz, sehr glänzend, in dünne Lamellen spaltbar (Emmerling, J. **1879**. 232; B. **1879**. 152). Phosphorzinn, vollkommen weiss, in hohem Grade theilbar und spröde, vom SG. 6,56, llösl. in HCl und unlösl. in HNO_3, wird erhalten durch Erhitzen von Sn im P-Dampf bei schwacher Rothglut (Schrötter, J. **1849**. 246; A. W. [2] **1849**. 301; auch Vigier, J. **1861**. 116; Bl. **1861**. 5). Silberweiss, blätterig-krystallin., lösl. in HCl unter Entwickelung von PH_3. P-Gehalt 0,75 bis 2,85%.

Erh. man Phosphorzinn mit HNO_3, so dass die durch Metazinnsäure trübe gewordene Flüss. sich eben klärt, so erhält man kleine, gelbe Metallblättchen mit 75% Sn. Diese werden von HNO_3 erst nach langem Kochen angegriffen, lösen sich in HCl unter PH_3-Entwickelung, ebenso in Kalilauge. Hierbei hinterbleiben aber silberweisse Blättchen von SnP (79,5% Sn) (Natanson und Vortmann, J. **1877**. 277; B. **1877**. 1459). Das von den Graupener Sn-Werken bei Teplitz gelieferte Phosphorzinn enthält: Nr. 0 5%, Nr. 1 2½% P; S. 500°, lässt sich ohne Verlust von P umschmelzen, eignet sich ausgezeichnet zur Herstellung von Bronzen (v. Friese, J. **1877**. 1121; A. W. Hofmannn, Entwickelung der chemischen Industrie 745). Ueber Phosphorzinn vom technischen Standpunkt vergl. Nursey (J. **1885**. 2047; Ch. Z. **1885**. 641).

Sn tritt in die Säuren des P als Metall ein.

Stannophosphit $SnPHO_3$ wird erhalten beim Fällen einer Lsg. von $SnCl_2$ durch $(NH_4)_2PHO_3$ als weisser Niederschlag. Es schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von PH_3 und Abscheidung von P, wird durch HNO_3 unter Bildung von Gallerte vollständig oxydirt, ist lösl. in HCl. Diese Lsg. wirkt stark reduzirend (H. Rose, P. A. 9. 45).

Stanniphosphit wird erhalten durch Fällung einer Lsg. von $SnCl_4$ mit $(NH_4)_2PHO_3$. Weisser Niederschlag, welcher zu einer glasigen, spröden Masse austrocknet, entwickelt beim Erhitzen H_2O unter Reduktion zu SnO. Zusammensetzung wahrscheinlich $2SnO_2.P_2O_3$ (H. Rose, P. A. 9. 47).

Stannophosphat. Eine neutrale Lsg. von $SnCl_2$ gibt mit einer schwach angesäuerten Lsg. von Na_2HPO_4 einen weissen, bald feinkörnig-kryst. werdenden Niederschlag, welcher aber, je nachdem die eine oder die andere Lsg. überschüssig war, verschiedene Zusammensetzung hat; der aus der Mischung einer mit Essigsäure schwach angesäuerten konz. $SnCl_2$-Lsg. sich abscheidende Niederschlag ist lufttrocken $3SnO.P_2O_5 + SnCl_2 + 2H_2O$ und wird selbst durch heisses H_2O nicht zersetzt: durch Zusatz von wenig $SnCl_2$-Lsg. zur konz. Lsg. von Na_2HPO_4 wird der Niederschlag erhalten $5SnO.2P_2O_5 + 4H_2O = 3SnO.P_2O_5 + 2Sn(OH)_2.P_2O_5 + 3H_2O$, welches sich bei 100° nicht verändert, in der Glühhitze unter Abscheidung von Sn in P_2O_5 und SnO_2 umgewandelt wird (Lenssen, J. **1860**. 183; A. **114**. 113).

Stanniphosphat. Ueberschüssige H_3PO_4 gibt mit SnO_2 eine Verbindung $2SnO_2.P_2O_5.10H_2O$ (Haeffely, Phil. Mag. [4] **10**. 290; J. **1855**. 395), unlösl. in HNO_3, daher von Reynoso (J. pr. **54**. 261),

Reisig (A. **98.** 339) und Girard (C. r. **54.** 468) zur Bestimmung der P_2O_5 in salpetersauren Cl-freien Lsgn. benutzt. Ein Stanniphosphat bildet sich ferner durch Zersetzen der Verbindung $2SnCl_4.PCl_5$ durch viel H_2O in der Wärme als eine steife Gallerte (Casselmann, J. **1852.** 394, A. **83.** 257). Die Verbindung $2SnO_2.P_2O_5$ bildet sich beim Auflösen von Zinnoxydhydrat in Orthophosphorsäure; octaedrische Kryst. (Hautefeuille und Margottet, J. **1886.** 446; C. r. **102.** 1017).

Zinn und Arsen.

Durch Zusammenschmelzen der Elemente bilden sich Legirungen; weisse, spröde Metallmassen, von blätterigem Gefüge, strengflüssiger als Sn, die mit HCl AsH_3 entwickeln.

Sn und As vereinigen sich bei gewöhnlicher T. unter sehr hohen Drucken (6000 Atm.) zu $\mathbf{Sn_2As_4}$; weiss, metallglänzend, spröde, blätterig. Entwickelt mit HCl AsH_3 unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der ein anderes Arsenzinn ist (Spring, J. **1883.** 28; B. **1883.** 324).

$\mathbf{Sn_2As_6}$ wird erhalten beim Zusammenschmelzen von Sn und As; spröde, kryst. Masse; SG. 6,56 (A. Descamps, J. **1878.** 231; C. r. **86.** 1022, 1065).

Sn tritt in die Säuren des As als Metall ein. Näher bekannt sind: Stanno- und Stanniarseniat.

Stannoarseniat. Beim Versetzen einer konz. essigsauren Lsg. von K_3AsO_4 mit $SnCl_2$-Lsg. in geringer Menge fällt ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Erglühen in As_2O_3 und SnO_2 verwandelt, indem sich eine Spur As als Spiegel absetzt. Die lufttrockene Verbindung hat die Zusammensetzung $2SnO.As_2S_5.H_2O$. Bei Zusatz von überschüssiger Lsg. von $SnCl_2$ zu einer essigsauren Lsg. von K_3AsO_4 entsteht ein feinkörniger, feinkryst. Niederschlag $3SnO.As_2O_5 + SnCl_2 + 2H_2O$, der bei Luftabschluss erh. sich plötzlich unter Ausstossen weisser Dämpfe und Bekleidung der Gefässwände mit einem As-Spiegel zersetzt (Lenssen, J. **1860.** 183; A. **114.** 113; J. pr. **130.** 447).

Stanniarseniat $2SnO_2.As_2O_5$ bildet sich als weisser, gallertartiger Niederschlag bei Zusatz von überschüssiger HNO_3 zu einer Lsg. von Na_2SnO_3 bei Gegenwart von überschüssigem Na_3AsO_4. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $2SnO_2.As_2O_5.10H_2O$ und wird beim Trocknen bei 120° H_2O-frei, zerfällt mit überschüssigem NaOH behandelt nach: $2SnO_2.As_2O_5 + 9Na_2O = 3Na_2SnO_3 + 6Na_2OSnO_2.2As_2O_5$ (Haeffely, J. **1855.** 395; Phil. Mag. [4] **10.** 290; J. pr. **67.** 209).

Zinn und Antimon.

Sb und Sn lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgt unter Feuererscheinung.

Unter diesen Legirungen ist das Britanniametall das werth-

vollste. Es besteht aus 90 Thln. Sn und 10 Thln. Sb und enthält gewöhnlich Spuren von Cu. Aehnliche Legirungen sind das Pewtermetall: 89,3 Sn, 7,1 Sb, 1,8 Cu, 1,8 Bi, ferner das Métal argentin: 85,5 Sn, 14,5 Sb, das Asberrymetall: 77,8 Sn, 19,4 Sb, 2,8 Zn etc.

Spezifische Gewichte von Zinn-Antimon-Legirungen.
($Sn = 116$; $Sb = 122{,}3$; beide Gewichte bezogen auf H_2O von $0^\circ = 1$).

Formel	t	SG. gefunden	SG. berechnet
$Sb_{12}Sn$	16°	6,739	6,752
Sb_8Sn	13	6,747	6,770
Sb_4Sn	14	6,781	6,817
Sb_2Sn	14	6,844	6,889
SbSn	16	6,929	6,984
$SbSn_2$	16	7,023	7,082
$SbSn_3$	11	7,100	7,133
$SbSn_5$	19	7,140	7,186
$SbSn_{10}$	19	7,208	7,234
$SbSn_{20}$	19	7,276	7,262
$SbSn_{50}$	20	7,279	7,281
$SbSn_{100}$	20	7,284	7,287

(Matthiessen, J. **1860**. 111; P. A. **110**. 21).

In den Antimonsäuren ist H durch Sn substituirbar.

Stannostibiat. Durch Zusatz von K_3SbO_4 zu überschüssiger, mit Essigsäure angesäuerter Lsg. von $SnCl_2$ wird ein Niederschlag erhalten, der mit kaltem H_2O gewaschen lufttrocken die Zusammensetzung $2SnO.Sb_2O_5$ hat. Er wird trocken durch H_2S schwarzbraun, die salzsaure Lsg. wird durch H_2S orangeroth gefällt (Lenssen, J. **1860**. 183; A. **114**. 113; J. pr. **130**. 447). Durch Digeriren von $SbO(OH)_3$ (aus $SbCl_5$ durch H_2O gefällt) mit schwach saurer Lsg. von $SnCl_2$ wird nach 12 bis 24 Stunden bei 60 bis 80° ein ziegelrother Niederschlag gewonnen, der im CO_2-Strom entwässert gelbbraun wird. Bei Luftzutritt oxydirt sich das Pulver. Schwerlösl. in konz. Kalilauge oder Säuren, leichter angreifbar durch konz. H_2SO_4. Zusammensetzung $SnO.Sb_2O_5.2H_2O$ (Schiff, J. **1861**. 277; A. **120**. 55). Bei 8- bis 10stündiger Digestion von Sb_2O_5 mit Lsg. von $SnCl_2$ bei 35 bis 40° erhält man $2SnO.3Sb_2O_5.4H_2O$ (Schiff l. c.). Bei 4stündiger Digestion bildet sich annähernd $SnO.2Sb_2O_5$ (Schiff l. c.).

Stannistibiat. Verd. man HCl, in welcher $SbO(OH)_3$ und $Sn(OH)_4$ gleichzeitig gelöst sind, mit H_2O, so fallen beide Säuren vereinigt nieder (Thénard). Erh. man einerseits das Sn, andererseits Sb mit überschüssiger HNO_3, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, und mischt die beiden Flüss., so bildet sich unter Entwickelung von NO ein gelbes Pulver von Stannistibiat (Levol, A. ch. [3] **1**. 504; J. pr. **24**. 253).

Zinn und Wismuth.

Sn und Bi lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Die Legirungen der beiden Metalle zeigen beim Abkühlen mehrere Erstarrungspunkte, indem sich zuerst das eine oder das andere Metall (oder eine Legirung beider) aus dem Gemenge abscheidet, und die Legirung Sn_3Bi_2 zurückbleibt, welche bei 143° erstarrt. Die höheren Erstarrungspunkte (oder Ausscheidungspunkte) liegen für Sn_4Bi bei 190°; Sn_2Bi 160°; SnBi 150°; Sn_2Bi_3 170°; $SnBi_2$ 190° (Rudberg, P. A. **18.** 240). Die Mischung von 177 Thln. Sn und 213 Thln. Bi (der Formel Sn_3Bi_2 entsprechend) zeigt nur einen Erstarrungspunkt bei 143° (Rudberg l. c.).

Spezifische Gewichte von Zinn-Wismuth-Legirungen.
(Sn = 118; Bi 208; SG. für H_2O 0° = 1).

Formel	t	SG. gefunden	SG. berechnet
$Sn_{22}Bi$	20°	7,438	7,438
Sn_4Bi	20	7,943	7,925
Sn_3Bi	14	8,112	8,071
Sn_2Bi	14	8,239	8,305
SnBi	13	8,772	8,738
$SnBi_2$	16	9,178	9,132
$SnBi_4$	15	9,435	9,423
$SnBi_8$	13	9,614	9,606
$SnBi_{12}$	15	9,765	9,674
$SnBi_{20}$	20	9,737	9,731
$SnBi_{60}$	23	9,784	9,792
$SnBi_{88}$	23	9,803	9,801
$SnBi_{120}$	19	9,811	9,807
$SnBi_{180}$	20	9,814	9,812
$SnBi_{400}$	18	9,815	9,818

Die Legirungen von $SnBi_4$ bis $SnBi_{400}$ ziehen sich beim Abkühlen sehr stark zusammen, so dass die Flüss. durch die äussere Kruste hindurchbricht. Bei den übrigen ist die Kontraktion nur gering (Matthiessen, J. **1860.** 116; P. A. **110.** 21).

Spezifisches Gewicht bei 18°.

Formel	SG. gefunden	SG. berechnet	Δ
$SnBi_4$	9,434	9,426	+0,008
$SnBi_2$	9,145	9,135	0,010
SnBi	8,754	8,740	0,014
Sn_3Bi_2	8,506	8,491	0,015
Sn_2Bi	8,327	8,306	0,021
Sn_5Bi_2	8,199	8,174	0,025
Sn_3Bi	8,097	8,073	0,024
Sn_7Bi_2	8,017	7,994	0,023

Das Maximum der Kontraktion zeigt die Legirung Sn_5Bi_2. Silberweiss, kryst. körnig, wird nur langsam von H_2O angegriffen (Riche, J. **1862**. 111; C. r. **55**. 143; J. pr. **88**. 69).

Zinn und Kohlenstoff.

Eine Verbindung von Sn und C ist nicht bekannt, hingegen tritt Sn als Metall in die Kohlensäure ein.

Basisches Stannokarbonat $2SnO.CO_2$ wird erhalten beim Aufbewahren von doppelt kohlensaurem Natron und einigen $SnCl_2$-Stücken in einer CO_2-Atm. Schweres, kryst. Pulver, warzenförmige Kryst. Es zersetzt sich an der Luft, rasch unter Gelbfärbung in H_2O, unter Schwarzfärbung in Lsg. von $NaHCO_3$ (Deville, J. **1852**. 325; A. ch. [3] **34**. 228; **35**. 438; vergl. auch J. **1851**. 309). Wenn Stannohydroxyd in kochendem kohlensaurem Ammoniak gelöst oder $SnCl_4$ zu einer ges. Lsg. des letzteren gesetzt wird, entsteht eine Verbindung $(NH_4)_2O.3SnO_3CO_2.3H_2O$; weisse, seideglänzende, hexagonale Prismen, in H_2O und bei gelinder Wärme zersetzlich (Wettstein, Rep. **63**. 334; Deville, J. **1852**. 334; A. ch. [3] **35**. 456).

Zinn und Silicium.

Sn schmilzt vor dem Löthrohr mit Si zu einem duktilen Gemisch zusammen (Berzelius, P. A. **1**. 220). Eine Legirung mit 2 bis 3% Si ist noch ziemlich weiss, reisst aber unter dem Hammer an den Kanten. Eine Legirung mit 10% Si ist weisslichgrau und birst unter dem Hammer, zeigt grossblätterigen Bruch. In HCl löst sich Sn, während sich Si theilweise kryst. ausscheidet. Der andere Theil verwandelt sich in $Si(OH)_4$ (C. Winkler, J. **1864**. 208; J. pr. **91**. 193).

Stannisilikat. In Mischungen von zinnsaurem und metazinnsaurem Kali oder Natron mit Na_2SiO_3 oder K_2SiO_3 bilden sich gallertartige Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung (Ordway, Sill. Am. [2] **40**. 777).

Stannisilikat ist der wesentliche Bestandttheil des Stannits.

Richard Lorenz.

Thorium.

Th; AG. 232,0; W. 4.

Geschichtliches. In einem Mineral, welches auf Löv-ön, einer in der Nähe von Brevig in Norwegen gelegenen Insel, vorkommt, entdeckte Berzelius 1828 eine neue Erde, der er den Namen Thorerde beilegte. Das Mineral selbst war von Esmark entdeckt worden und eine Probe desselben an Berzelius zur Untersuchung gelangt. Berzelius hatte schon früher 1815 in mehreren Mineralien von Finbo und Kårarfvet eine neue Erde zu finden geglaubt, der er den Namen Thorerde beigelegt hatte, welche sich aber später als basisch phosphorsaure Yttererde erwiesen hatte. Die Beschreibung, welche Berzelius damals von der sogen. Thorerde gegeben hatte, passte zufälligerweise gut auf die im Mineral von Löv-ön entdeckte Erde, so dass Berzelius für diese den Namen Thorerde, für das Mineral den Namen Thorit, und für das zu Grunde liegende Element den Namen Thorium zu wählte. Das Th selbst wurde von ihm dargestellt durch Reduktion von Fluorthoriumfluorkalium mittelst K und als ein bleigraues, höchst brennbares Pulver erhalten. Bergemann fand 1851 (J. **1851**. 340; P. A. **82**. 561) in dem Orangit gleichfalls eine neue Erde, die Donarerde, deren Identität mit Thorerde jedoch alsbald (1852) von ihm selbst (J. **1852**. 368; P. A. **85**. 558), sowie von Damour (J. **1852**. 367; P. A. **85**. 555; **87**. 610) und Berlin (J. **1852**. 367; P. A. **85**. 555; **87**. 608) erkannt wurde. In einer Abart des Orthits von Stockholm fand Bahr eine Erde, welche er als Wasiumoxyd bezeichnet, die er später aber selbst mit Thorerde identifizirte.

Vorkommen und Darstellung. Th bildet als H_2O-haltige kieselsaure Thorerde den Thorit (Berzelius, P. A. **16**. 385) und Orangit (Bergemann, J. B. **1881**. 340; P. A. **82**. 561), findet sich ferner im Wasit (Bahr, P. A. **119**. 572; J. **1863**. 199; A. **132**. 227; J. **1864**. 207), im Gadolinith von Ytterby (Bahr l. c.), im Monazit, Aeschynit, Samarskit und Pyrochlor, im Euxenit (Chydenius, Bl. [2] **6**. 433; J. **1863**. 194). Metallisches Th wird erhalten durch Reduktion von Kaliumthoriumfluorid, Thoriumchlorid oder Kaliumthoriumchlorid mittelst Na oder K in einem Rohre aus schwer schmelzbarem

Glase (Berzelius, P. A. **16**. 385; Chydenius, J. **1863**. 194; P. A. **119**. 43; vergl. ferner Bergemann, J. **1851**. 340; P. A. **82**. 561). Man stellt es dar durch Einwirkung von Na auf Kaliumthoriumchlorid in einem besonders konstruirten eisernen Cylinder. Reines Kaliumthoriumfluorid (s. d.), welches im HCl-Strome getrocknet und dann mit H behufs Entfernung des HCl behandelt worden war, wird in abwechselnden Schichten mit Na in den eisernen Cylinder gepresst, worauf der Cylinder zugeschraubt und in einem schon vorher erh. Windofen zur Rothglut gebracht wird. Der Cylinderinhalt wird nach dem Schmelzen mit H_2O behandelt. Hierbei bleibt das reduzirte Th zurück. Dasselbe wird mit Alk. und Ae. gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet (L. F. Nilson, B. **15**. 2537).

Eigenschaften. Grau glimmerndes Pulver, das unter dem Mikroskope aus kleinen, dünnen, sechsseitigen, innig verwachsenen Tafeln oder Lamellen zusammengesetzt erscheint. Die Kryst. sind spröde und geben einen silberglänzenden Strich. SG. 11,00 bei 17°, bezogen auf H_2O von 17° (Nilson, B. 1882). Krystallform regulär, spez. Wärme 0,02759. Bei 100 bis 120° an der Luft beständig, entzündet es sich bei höherer Erhitzung an derselben. Verbrennt im O mit glänzender Feuererscheinung; unschmelzbar in der Hitze, unveränderlich durch H_2O; verbrennt in Cl, in Br- und J-Dampf, desgleichen bei hoher T. in S-Dampf unter Bildung der betreffenden Verbindungen; wlösl. in verd. H_2SO_4, verd. HNO_3 und verd. HCl; leicht in den konz. Säuren, llösl. in Königswasser, unlösl. in Alkalihydraten (Berzelius l. c.; Nilson l. c.; vergl. auch Chydenius l. c.; sowie Nilson, A. ch. [5] **30**. 563; J. **1883**. 409; A. **16**. 162; G. Krüss und L. F. Nilson, B. **20**. 1665a).

Atomgewicht. Berzelius (P. A. **16**. 398; A. ch. [2] **43**. 20; Lehrb. 5. Aufl. **3**. 1224) fand durch Analyse des Sulfates 236,8 (H = 1). Durch Analyse von $Th(SO_4)_2.K_2SO_4$ fand er 239,39 (l. c.). Chydenius (1861) fand durch Analyse des Acetates aus $ThO_2:C$ 238,6 und aus dem ThO_2-Gehalt des Salzes 236,7 (Chydenius, P. A. **119**. 43), durch Analyse des Oxalates 230,7 (l. c.), durch Analyse des Formiates aus $ThO_2:C$ 245,1, aus dem Gehalt an ThO_2 241,1, durch C-Bestimmung des Formiates 243,9. Er fand ferner durch Analyse von $Th(SO_4)_2$ 239,2 (Chydenius, P. A. **119**. 43; J. pr. **89**. 464), endlich durch Bestimmung von ThO_2 in $Th(SO_4)_2.K_2SO_4$ 241,0 (l. c.). Delafontaine bestimmte 1863 das AG. 1. aus dem Sulfat mit $\frac{9}{2}$ H_2O und zwar aus dem Verhältniss des H_2O-haltigen Salzes zu ThO_2 234,0; des H_2O-freien Salzes zu ThO_2 231,1, des H_2O-haltigen Salzes zu SO_3 226,7; in einer neuen Reihe von Versuchen aus dem Verhältniss des H_2O-haltigen Salzes zu ThO_2 236,9 und aus dem H_2O-Gehalte 245,3; 2. aus dem Sulfat mit $9H_2O$ und zwar des H_2O-haltigen Salzes zu ThO_2 232,2, von $ThO_2:SO_3$ 222,9, von H_2O-haltigem Salz zu ThO_2 (in anderen Versuchen) 231,9; aus dem H_2O-Gehalt des Salzes 245,4 (Delafontaine, A. **131**. 100; Fr. **3**. 526; A. ph. nat. **18**. 343). Hermann (J. pr. **93**. 114) fand durch Bestimmung von ThO_2 in $Th(SO_4)_2.4\frac{1}{2}H_2O$ 231,1; Cleve fand durch Analyse des Oxalates 234,0 (Bl. [2] **21**. 116; J. **1874**. 261), ferner durch Glühen von $Th(SO_4)_2$ 233,8; Nilson fand durch Analyse von $Th(SO_4)_2.9H_2O$ und zwar aus dem H_2O-Gehalt

232,40, aus dem ThO_2-Gehalt 231,96, aus dem ThO_2-Gehalt und Glühverlust ($2SO_3$) des entwässerten Salzes 231,53, durch Bestimmung des ThO_2-Gehaltes in entwässertem $Th(SO_4)_2$ 231,99 (B. **15.** 2527), Nilson und Krüss fanden durch Analyse des Sulfates 231,87 (B. **20.** 1665), L. Meyer und K. Seubert berechnen 231,96 ($H = 1$) (Atomgewichte der Elemente 1883), Clarke berechnet 233,41 ($H = 1$) (Constants of Nature 5), Ostwald berechnet 232,4 ($O = 16$) (Lehrb. **1.** 115).

Werthigkeit. Th wurde schon von Berzelius als vierwerthig angenommen, indem er der Thorerde die Formel ThO_2 beilegte. Die Vierwerthigkeit von Th wurde dann von Krüss und Nilson, sowie von Troost durch die D. von $ThCl_4$ erwiesen.

Erkennung. Die Salze des Th sind ungefärbt, wenn die Säuren farblos sind. Die Lsgn. werden durch Alkalien und $BaCO_3$ gefällt, Weinsäure und Citronensäure verhindern diese Fällung. Das Hydrat ist nicht im Ueberschuss von Alkali, wohl aber leicht in kohlensauren Alkalien lösl. NH_3 fällt eine solche Lsg. nicht. Die Lsg. trübt sich beim Erwärmen und wird wieder klar beim Erkalten oder auf Zusatz von NH_3. Zur Trennung von anderen Basen dient die Fällung mit K_2SO_4 und Oxalsäure in der Wärme. ThO_2 treibt aus Na_2CO_3 beim Glühen nicht CO_2 aus und wird nicht lösl. in Säuren (Unterschied von SiO_2, TiO_2). Phosphorsaure Alkalien fällen weisses unlösl. Phosphat.

Thorium und Sauerstoff.

Entsprechend seiner Vierwerthigkeit bildet Th mit O Thoriumdioxyd ThO_2; ausserdem ist das Thoriumperoxyd Th_2O_7 bekannt.

Thorerde.

Thoriumdioxyd.

ThO_2; MG. 264; 100 Thle. enthalten 87,9 Th, 12,1 O.

Krystallisirte Thorerde wird erhalten, wenn man (nach dem Verfahren von Ebelmen) ThO_2 mit Borax in der Hitze des Porzellanofens andauernd erh. (Nordenskjöld, J. **1860.** 134; P. A. **110.** 642; **150.** 219); sie bildet sich ferner beim Erhitzen von geschmolzenem Kaliumorthophosphat, in welchem Thorerde, Thoriumphosphat oder H_2O-freies $ThCl_4$ bis zur Sättigung eingetragen worden sind, auf eine T., bei welcher P_2O_5 und das Alkali verdampfen (Troost und Ouvrard, J. **1886.** 453; C. r. **102.** 1422); reguläre Würfeloctaëder, SG. 9,21, 9,876 bei 15°.

Amorphe Thorerde bildet sich beim Glühen von Thorerdehydrat und wird dargestellt aus dem Thorit durch Aufschliessen desselben mit H_2SO_4. Das feingepulverte Mineral wird mit H_2O und

H_2SO_4 in geringem Ueberschusse angerührt, die Masse eingetrocknet, fein pulverisirt und von dem Ueberschusse an H_2SO_4 durch Erhitzen in einer Pt-Schale befreit. Der Rückstand wird bei Vermeidung von Erhitzung allmählich in 6 bis 7 Theile H_2O, in welchem sich viel Eis befindet, eingetragen, wobei er sich löst und von der hierbei sich ausscheidenden Kieselsäure abfiltr. Die stark gelb gefärbte Lsg. wird mit überschüssigem NH_3 zum Sieden erh., die gefällten Hydrate werden durch Dekantiren mit H_2O von Alkalien und alkalischen Erden befreit, hierauf in HCl gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wird mit kochendem H_2O wiederholt dekantirt (Fe!) und schliesslich nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Glühen zersetzt.

Die auf solche Weise zu erhaltende Thorerde enthält noch Ceriterde, Yttererde und etwas Mn. Sie wird abermals mit H_2SO_4 angerührt und nach dem Abtreiben der überschüssigen H_2SO_4 als Sulfat getrocknet. Man löst hierauf in Eiswasser und lässt das Ganze allmählich Zimmer-T. annehmen, wobei sich H_2O-haltiges Thorerdesulfat ausscheidet, während die Sulfate der Cerit- und Yttererde in Lsg. bleiben. Man dekantirt, filtr. und entwässert den Niederschlag durch vorsichtiges Erhitzen. Derselbe ist jetzt wieder in Eiswasser lösl. und wird nun noch mehrere Male auf dieselbe Weise gereinigt. Schliesslich fällt man durch NH_3 reines $Th(OH)_4$, löst in HCl, leitet H_2S ein, filtr., fällt mit Oxalsäure und glüht, wobei nunmehr reines ThO_2 zurückbleibt (Krüss und Nilson, B. **20**. 1665a; vergl. auch Nilson, B. **15**. 2522); ältere Darstellungsmethoden des ThO_2 siehe bei Berzelius (P. A. **16**. 385), Chydenius (J. **1863**. 199; P. A. **119**. 572; J. **1866**. 946; Bl. [2] **6**. 433), Delafontaine (J. **1863**. 197; A. **131**. 100), Cleve (J. **1874**. 261), sowie in den oben unter Geschichtliches citirten Abhandlungen.

Eigenschaften. Schneeweisses, zartes Pulver, wenn durch Glühen des oxalsauren oder schwefelsauren Salzes dargestellt, grau bis graugelbes Pulver durch Glühen des Hydrates. SG. 9,402 (Berzelius l. c.), 9,366 (Damour l. c.), 9,228 (Chydenius l. c.), 9,24 (Berlin l. c.), 8,975 (Bergemann l. c.), 10,220 (Nilson, B. **15**. l. c.), 9,861 (Nilson und Pettersson, B. **1880**. 1459). Das durch Glühen des Hydrates erhaltene ThO_2 ist unlösl. in verd. Säuren, lösl. in warmer konz. H_2SO_4. Erh. man das durch Glühen des Oxalates erhaltene Oxyd mit überschüssiger HNO_3 oder HCl und vertreibt den Ueberschuss auf dem Wasserbade, so ist der Rückstand in H_2O lösl. (Cleve l. c.).

Thorerdehydrate. Von den beiden möglichen normalen Hydroxyden der Thorerde, $Th(OH)_4$ und $ThO(OH)_2$, ist nur das erstere bekannt. Ausserdem existirt aber ein seinem H_2O-Gehalte nach zwischen der Dihydroxylthorerde und dem Thorerdeanhydrid stehendes Pyrohydroxyd $Th_4O_7(OH)_2$.

Normales Thorerdehydrat. $Th(OH)_4$ wird aus Thorerdesalzen durch NH_3 oder Alkalien gefällt. Gallerte, die sich leicht zu Boden setzt und an der Luft zu harten, glasigen Stücken eintrocknet; hat bei 100° obige Zusammensetzung (Berzelius l. c.; Cleve l. c.; Chydenius l. c.; Nilson l. c.; Krüss und Nilson l. c.).

Metathoriumhydrat $Th_4O_7(OH)_2$. Behandelt man das durch Glühen des Oxalates erhaltene ThO_2 mit überschüssiger HNO_3 oder HCl und vertreibt den Ueberschuss der anscheinend nicht einwirkenden und nicht lösenden Säuren durch Erhitzen auf dem Wasserbade, so ist der Rückstand in reinem H_2O völlig lösl. Diese Lsg. erscheint im reflektirten Lichte weiss, wie verd. Milch, durch wenig hinzugefügte Säure oder Salzlsg. entsteht ein geronnener Niederschlag, der sich in reinem H_2O wieder löst. Die Lsg. gibt mit NH_3 einen voluminösen Niederschlag, $Th(OH)_4$ ähnlich, aber unlösl. selbst in kochenden Säuren. Der Körper hat nach dem Trocknen bei 100° obige Zusammensetzung (Cleve, J. **1874**. 161; vergl. auch Berlin l. c.; Bahr l. c.).

Thoriumperoxyd Th_2O_7 bildet sich beim Fällen der Lsg. eines Thoriumsalzes (Sulfat oder Acetat) mit H_2O_2. Weisser Niederschlag, der aus Jodiden J frei macht (Cleve, J. **1885**. 491; Bl. [2] **43**. 53; Lecoq de Boisbaudran, J. **1885**. 493; C. r. **100**. 605).

Thorium und die Halogene.

Th verbindet sich mit den Halogenen nur in dem Verhältniss des Aethantypus. Die entstehenden Verbindungen bilden mit Metallchloriden Doppelverbindungen, welche als Salze komplexer Thoriumhalogenwasserstoffsäuren aufgefasst werden können.

Thoriumchlorid $ThCl_4$; MG. 374; 100 Thle. enthalten 62,0 Th, 38,0 Cl; bildet sich beim Ueberleiten von Cl oder HCl über metallisches Th oder von Cl über ein inniges, durch Verkohlen von ThO_2 mit Zucker dargestelltes Gemenge von ThO_2 und Kohle (Berzelius l. c.; Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.; Krüss und Nilson, B. **20**. 1665a). Weisser Körper, der bei beginnender Weissglut schmilzt und dann in schönen, weissen Nadeln sublimirt (Krüss und Nilson l. c.). Krystallform rhombisch (Nordenskjöld l. c.). Der Körper ist ziemlich luftbeständig und zieht erst nach einigen Stunden Feuchtigkeit an (Krüss und Nilson). D. berechnet 12,928, gefunden 9,835 bis 12,424 (Krüss und Nilson l. c.; vergl. auch Troost, C. r. **101**. 360). $ThCl_4$ löst sich in H_2O, eine ebensolche Lsg. erhält man durch Auflösen von ThO_2 in HCl oder Fällung von Thoriumsulfat mittelst $BaCl_2$. Konz. man eine derartige Lsg. in der Wärme und lässt erkalten, so kryst. daraus

Wasserhaltiges Thoriumchlorid $ThCl_4.8H_2O$ in schönen, zerfliesslichen Nadeln, die beim Trocknen im Exsiccator 3 Mol. H_2O verlieren, lösl. in konz. HCl, lösl. in Alk. (Berzelius, Chydenius, Cleve).

Kaliumthoriumchlorid $KThCl_9.18H_2O$ bildet sich aus den Komponenten durch freiwilliges Verdunsten einer gemeinschaftlichen Lsg. Kleine, farblose, in H_2O lösl. Kryst. (Berzelius l. c.; Cleve, J. **1874**. 261; l. c.).

Ammoniumthoriumchlorid $(NH_4)_8ThCl_{12}.8H_2O$ bildet sich beim Erhitzen eines trockenen Gemisches von $ThCl_4$ und NH_4Cl; leicht zu erhalten durch Eindampfen einer mit NH_4Cl versetzten salzsauren Lsg. von ThO_2 in HCl-Gas, Auslaugen des Rückstandes mit H_2O und Ver-

dunstenlassen im Vakuum. Krystallin. Masse (Chydenius, J. **1863.** 194; l. c.).

Platinthoriumchlorid $Pt_3Th_2Cl_{14}.24H_2O$, rhomboëdrische, sehr zerfliessliche Kryst., welche, ohne zu schmelzen, bei 100° langsam ein Viertel ihres H_2O verlieren (L. F. Nilson, J. **1877.** 313; J. pr. [2] **15.** 260; Cleve, J. **1874.** 261; l. c.).

Thoriumbromid. $Th(OH)_4$ löst sich in wässeriger HBr. Die Lsg. zersetzt sich theilweise beim Abdunsten (Berzelius l. c.).

Thoriumjodid. $Th(OH)_4$ löst sich in wässeriger HJ. Die Lsg. hinterlässt beim Abdampfen eine gummiartige oder eine krystallin. Masse, die sich am Lichte braun färbt (Chydenius, J. **1863.** 194; l. c.).

Thoriumfluorid $ThFl_4.4H_2O$ bildet sich beim Behandeln von $Th(OH)_4$ mit überschüssiger, wässeriger HFl oder durch Fällung von wässerigem $ThCl_4$ mittelst HFl. Gelatinöser Niederschlag, unlösl. in HFl, verliert auch bei 200° sein H_2O nur unvollständig, geht beim Glühen in ThO_2 über (Chydenius, J. **1863.** 194; l. c.).

Kaliumthoriumfluoride. $\mathbf{K_2ThFl_6.4H_2O}$ bildet sich beim Kochen von frisch gefälltem $Th(OH)_4$ mit einer konz. Lsg. von $KHFl_2$ bei Anwesenheit von HFl. Schweres, feines, weisses, fast unlösl. Pulver (Chydenius, J. **1863.** 194; l. c.).

$\mathbf{2(K_2ThFl_6).H_2O}$ bildet sich als Niederschlag bei der Fällung einer Lsg. von ThO_2 in HCl mittelst $KHFl_2$. Amorphes Pulver (Chydenius, J. **1863.** 194; l. c.). Kraut vermuthet (Gmelin-Kraut 2. [1] 693) die Zusammensetzung K_2ThFl_6.

Thoriumchlorat und

Thoriumperchlorat bilden sich durch doppelte Umsetzung beim Vermischen einer Lsg. eines ThO_2-Salzes mit der eines geeigneten chlorsauren oder überchlorsauren Salzes. Seifenartige, hygroskopische Massen (Cleve, J. **1874.** 261; l. c.).

Thoriumbromat bildet sich wie die vorhergehende Verbindung durch Behandlung der Lsg. von $Th(SO_4)_2$ mit $Ba(ClO_3)_2$, wobei das gebildete Salz in Lsg. bleibt. Die Lsg. zersetzt sich beim Eindampfen (Cleve l. c.).

Thoriumjodat $Th(JO_3)_4$ bildet sich durch Fällung der Lsg. eines Thorerdesalzes mit HJO_3. Weisser, amorpher, flockiger Niederschlag, der zu einem weissen Pulver austrocknet (Cleve l. c.).

Thoriumperjodat bildet sich der vorigen Verbindung analog durch Ausfällung der Lsg. eines ThO_2-Salzes mit HJO_4. Weisses, amorphes Pulver, das zu spröden, halb durchscheinenden Stücken austrocknet, llösl. in HNO_3 (Cleve l. c.).

Thorium und Schwefel.

Thoriumsulfid ThS_2; MG. 269; 100 Thle. enthalten 78,4 Th, 21,6 S; bildet sich, wenn glühendes Th in dampfförmigem S sich entzündet (Berzelius l. c.), ferner beim Erhitzen von ThO_2 in

einem Gemenge von H- und CS_2-Dampf zu heftigstem Weissglühen (Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.). Gelbes Pulver, welches beim Zusammendrücken keinen Metallglanz annimmt (Berzelius), oder schwarzes Pulver, welches beim Zusammendrücken grau und metallglänzend wird. SG. 8,29. Unveränderlich beim Glühen im H-Strome, fast unlösl. in HCl, schwerlösl. in HNO_3, llösl. in Königswasser. Verwandelt sich beim Erhitzen im Cl-Strom in $ThCl_4$, beim Schmelzen mit KOH in $Th(OH)_4$ (Chydenius l. c.), beim Rösten in ThO_2 (Berzelius, Chydenius).

Thoriumoxysulfid bildet sich wie die vorige Verbindung, jedoch bei niedrigerer T. (Chydenius).

Th tritt in die Säuren des S (H_2SO_4, H_2SO_3) als Metall ein. Die Salze geben mit anderen Sulfaten Doppelverbindungen.

Thoriumsulfate. $\mathbf{Th(SO_4)_2}$ bildet sich beim Erhitzen von ThO_2 mit einem Gemisch von 2 Thln. konz. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O und Abrauchen der überschüssigen H_2SO_4 in einer Pt-Schale, ferner beim vorsichtigen Entwässern der H_2O-haltigen Thoriumsulfate. Weisse, erdige Masse vom SG. 4,2252, die sich leicht in 5 Thln. Eiswasser löst (Berzelius l. c.; Cleve l. c.; Demarçay, J. **1883**. 409; C. r. **96**. 1860; Nilson l. c.; G. Krüss und Nilson l. c.).

$\mathbf{Th(SO_4)_2.9H_2O}$, glänzende, monokline Kryst. (Berzelius l. c.; Topsoë, Nordenskjöld, P. A. **119**. 50; Marignac, A. ph. nat. **18**. 345; Cleve l. c.; Delafontaine; Chydenius, Demarçay l. c.). 100 Thle. enthalten bei

0	10	20	30	40	50	54°
1,2	1,4	1,7	2,5	3,8	6,4	8 bis 9 g

H_2O-haltiges Salz. Oberhalb 55° besitzt das Sulfat eine beträchtliche Löslichkeit, aber man kann keine ges. Lsg. erhalten, ohne dass sich das Salz $3[Th(SO_4)_2.2H_2O].ThOSO_4.2H_2O$ (s. d.) ausscheidet (Demarçay l. c.).

$\mathbf{Th(SO_4)_2.8H_2O}$ bildet sich als warzenförmiges Krystallaggregat, wenn eine Lsg. von $Th(SO_4)_2$ behutsam verdunstet wird, oder beim Erwärmen der Lsg. von $Th(SO_4)_2$, wobei es niederfällt (Cleve l. c.; Nilson l. c.; Krüss und Nilson l. c.).

$\mathbf{Th(SO_4)_2.4H_2O}$ bildet sich beim Erhitzen des Sulfates mit $9H_2O$ auf 100° bei Gegenwart von etwas mit H_2SO_4 angesäuertem H_2O. 100 Thle. H_2O enthalten bei

17	35	55	75	95	100°
8,6	4,3	1,9	1,3	0,7	0,3%

des H_2O-freien Salzes. Unterhalb 17° ist es nicht möglich, ges. Lsg. zu erhalten, ohne dass das Sulfat $Th(SO_4)_2.9H_2O$ abgeschieden wird (Demarçay, J. **1883**. 409; C. r. **96**. 1860; Chydenius, J. **1863**. 194). Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Delafontaine (J. **1863**. 197) gefundenen (Demarçay l. c.), vergl. ferner Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. 3. 315), Berlin (P. A. **85**. 557).

$\mathbf{Th(SO_4)_2.3H_2O}$ (?) bildet sich beim Kochen der Lsg. von $Th(SO_4)_2$ als flockiger Niederschlag (Chydenius l. c.; Cleve l. c.).

$3[Th(SO_4)_2 . 2H_2O] . ThOSO_4 . 2H_2O$ bildet sich beim Vermischen einer Lsg. des Sulfates mit $9H_2O$ mit warmem H_2O. Weisser, wolliger Niederschlag, unlösl. in kaltem H_2O und verd. Säuren (Demarçay l. c.).

$Th(SO_4)_2 . 2H_2O$ wird durch Kochen einer verd. Lsg. von $Th(SO_4)_2$ abgeschieden (Chydenius l. c.). Das Salz $Th(SO_4)_2 . 9H_2O$ verliert über H_2SO_4 $7H_2O$ (Cleve l. c.).

Natriumthoriumsulfat $Th(SO_4)_2 . Na_2SO_4 . 6H_2O$ bildet sich durch Verdunsten einer Lsg. beider Komponenten bei gewöhnlicher T. Glänzende, dünne, feine Nadeln, lösl. in H_2O (Cleve, J. **1874**. 261; l. c.).

Kaliumthoriumsulfate. $Th(SO_4)_2 . 2K_2SO_4 . 2H_2O$ bildet sich aus den Komponenten durch Zusammenschmelzen und Auflösen in H_2O, oder aus denselben in wässeriger Lsg. Luftbeständige, wasserhelle, reguläre Kryst., schwerlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O (Berzelius l. c.).

$Th(SO_4)_2 . (K_2SO_4)_4 . H_2O$ bildet sich aus den Komponenten bei höherer T. (60 bis 70°) als die vorige Verbindung. Feine Kryst., lösl. in heissem H_2O (Berzelius l. c.; Chydenius l. c.).

Ammoniumthoriumsulfat $Th(SO_4)_2(NH_4)_2 . SO_4$ kryst. beim Verdunsten der Lsg. beider Komponenten bei gewöhnlicher T. Weisse, harte Nadeln, llösl. in H_2O (Cleve l. c.).

Thoriumsulfit $Th(SO_3)_2 . H_2O$ bildet sich aus den Komponenten durch Auflösung von feuchtem $Th(OH)_4$ in H_2SO_3 und darauffolgendes Erwärmen der Lsg., wobei das Salz ausfällt. Weisses, amorphes Pulver, unlösl. in H_2O (Cleve l. c.).

Thorium und Selen.

Eine Verbindung von Th mit Se ist nicht bekannt. Doch tritt Th in die Säuren von Se als Metall ein.

Thoriumseleniat $Th(SeO_4)_2 . 9H_2O$ bildet sich durch Auflösen von feuchtem $Th(OH)_4$ in H_2SeO_3 und darauffolgendes Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher T. Grosse, wasserhelle, luftbeständige, monokline Kryst., isomorph mit dem entsprechenden schwefelsauren Salz, SG. 3,026.

100 Thle. H_2O lösen bei

0	100°
0,498	1,972 Thle.

des H_2O-freien Salzes (Cleve l. c.).

$Th(SeO_4)_2 . H_2O$. Die Kryst. der Verbindung $Th(SeO_4)_2 . 9H_2O$ verlieren bei 120° 8 Mol. H_2O.

Thoriumselenit $Th(SeO_3)_2 . H_2O$ bildet sich durch Fällung einer Lsg. von $Th(SO_4)_2$ mit H_2SeO_3 oder durch Fällung einer Lsg. von $Th(SO_4)_2$ mit überschüssigem Na_2SeO_3. Weisser, amorpher Niederschlag, unlösl. in H_2O, llösl. in HCl (Cleve l. c.; Nilson, Research. on the salts of selen. acid. Upsala **1875**. 112).

$2ThO_2.7SeO_2.16H_2O$ und

$ThO_2.5SeO_2.8H_2O$ bilden sich durch Eindampfen selenigsaurer Thorerde mit SeO_2 haltendem H_2O und Auswaschen des Rückstandes (Nilson l. c.).

Thorium und Stickstoff.

Stickstoffthorium bildet sich beim Erhitzen von $ThCl_4$ in NH_3-Gas oder wenn man ein Gemenge von $ThCl_4$ mit NH_4Cl in HCl-Gas glüht. Weisses, lockeres Pulver, das nach dem Auswaschen mit H_2O sich wie ThO_2 verhält, der eine Thorstickstoffverbindung beigemengt ist (Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.).

Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4.12H_2O$ bildet sich, indem man eine Lsg. von Thorerde in HNO_3 über H_2SO_4 bei gewöhnlicher T. verdunsten lässt. Grosse, durchsichtige, sehr hygroskopische Tafeln, die an der Luft zerfliessen, lösl. in H_2O, llösl. in Alk. (Cleve, J. **1874**. 261; l. c.; Berzelius l. c.; Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.; Bahr, P. A. **119**. 578).

Kaliumthoriumnitrat. Durch Abdampfen der Lsgn. der Komponenten erhält man eine strahlig krystallinische, in H_2O und Alk. llösl. Masse (Berzelius l. c.).

Thorium und Phosphor.

Phosphorthorium bildet sich beim Erhitzen von metallischem Th in P-Dampf. Metallglänzende, dunkelgraue Masse, unlösl. in H_2O, verbrennt zu Thoriumphosphat (Berzelius l. c.).

Thoriumorthophosphate **$Th_3(PO_4)_4.4H_2O$** bildet sich durch Fällung der Lsg. eines Th-Salzes mittelst Na_2HPO_4. Weisser, voluminöser Niederschlag, schwer schmelzbar, unlösl. in H_2O, llösl. in HCl und HNO_3 (Berzelius l. c.; Cleve l. c.).

$ThH_2(PO_4)_2.H_2O$ bildet sich durch Fällung einer Lsg. von Thorerde in HCl mittelst überschüssiger H_3PO_4. Weisser, voluminöser Niederschlag, der zu halbdurchsichtigen Stücken eintrocknet (Cleve l. c.).

Thoriummetaphosphat $Th(PO_3)_4$ bildet sich auf trockenem Wege durch Einwirkung von H_2O-freiem $ThCl_4$ auf überschüssige, im Schmelzen erhaltene Metaphosphorsäure. Quadratische, tafelförmige Kryst. des orthorhombischen Systems vom SG. 4,08 bei 16,4° (Troost, J. **1885**. 497; C. r. **101**. 210).

Thoriumpyrophosphat $ThP_2O_7.2H_2O$ bildet sich durch Fällung der Lsg. eines Th-Salzes mittelst überschüssiger Pyrophosphorsäure oder mittelst $Na_4P_2O_7$. Weisser, voluminöser Niederschlag, lösl. im Ueberschuss des Fällungsmittels (Cleve l. c.; Kraut, Gmelin-Kraut [2] **1**. 685).

Kaliumthoriumphosphate. **$K_2O.4ThO_2.3P_2O_5$**. Setzt man zu schmelzendem Kaliummetaphosphat amorphes Thoriumphosphat, ThO_2 oder $ThCl_4$, so lange sich noch etwas löst, und lässt langsam erkalten, so

bleibt nach dem Behandeln der Schmelze mit angesäuertem H_2O, wobei Kaliummetaphosphat und ein Doppelphosphat von K und Th in Lsg. gehen, diese Verbindung als unlösl. Krystallpulver zurück. Orthorhombische Prismen, die energisch auf polarisirtes Licht wirken; SG. 5,75 bei 12°, unlösl. in HNO_3 und HCl, sowie in Königswasser (L. Troost und L. Ouvrard, J. **1886**. 453; C. r. **102**. 1422).

$K_2O.ThO_2.P_2O_5$ bildet sich der vorigen Verbindung analog, indem man zu schmelzendem Kaliumpyrophosphat ThO_2, Thorerdephosphat oder $ThCl_4$ hinzusetzt, so lange sich noch etwas davon löst. Nach dem Behandeln der Schmelze mit H_2O hinterbleibt die Verbindung als kryst. Pulver. Ein Zusatz von KCl zu der Schmelze befördert die Krystallisation. Quadratische Octaëder vom SG. 4,688 bei 7°, lösl. in HNO_3 (Troost und Ouvrard l. c.).

$6K_2O.3ThO_2.4P_2O_5$ bildet sich den vorigen Verbindungen analog, indem man zu schmelzendem K_3PO_4 ThO_2 etc. hinzufügt, so lange sich noch etwas davon löst. Hexagonale Blättchen vom SG. 3,95 bei 12°, lösl. in Säuren (Troost und Ouvrard l. c.).

Natriumthoriumphosphate. **$Na_2O.4ThO_2.3P_2O_5$** bildet sich analog den Kaliumthoriumphosphaten, indem man in schmelzendes Natriummetaphosphat ThO_2, Thoriumphosphat oder H_2O-freies $ThCl_4$ bis zur Sättigung einträgt und die erkaltete Schmelze mit kaltem H_2O auszieht. Trikline, prismatische Kryst. vom SG. 5,62 bei 16°, unlösl. in H_2O und Säuren (Troost und Ouvrard, C. r. **105**. 30; B. **20**. 534c).

$5Na_2O.2ThO_2.3P_2O_5$ bildet sich der vorigen Verbindung analog, indem man in schmelzendes Natriumpyrophosphat ThO_2 oder Thoriumphosphat bis zur Sättigung einträgt und die Schmelze mit H_2O auslaugt. Bei Anwendung von $ThCl_4$ werden die Kryst. etwas grösser. Mikroskopische, anscheinend trikline Blättchen vom SG. 3,843 bei 7°, lösl. in HNO_3 (Troost und Ouvrard l. c.).

Natriumthoriumpyrophosphat $Na_4Th(P_2O_7)_2.2H_2O$ bildet sich, wenn man in der Siedehitze den durch pyrophosphorsaures Natron in Lsgn. von Th-Salzen erzeugten Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst, wobei diese Verbindung nach mehreren Tagen als weisses Krystallpulver ausfällt (Cleve l. c.; J. **1874**. 261).

Thorium und Kohlenstoff.

Eine Verbindung von Th mit C ist nicht bekannt, doch tritt Th in H_2CO_3 als Metall ein. Das Thoriumkarbonat bildet mit anderen Karbonaten Doppelsalze. Th bildet ferner mit CN metallcyanwasserstoffsaure Salze.

Thoriumkarbonat bildet sich beim Behandeln von in H_2O vertheiltem $Th(OH)_4$ mit CO_2, oder beim Fällen von Th-Salzen mittelst überschüssigem Na_2CO_3. Amorpher Niederschlag (Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.; Berzelius l. c.).

Natriumthoriumkarbonat $Th(CO_3)_2.3Na_2CO_3.12H_2O$ bildet sich beim Zusammenbringen von Th-Salzen mit Na_2CO_3. Man tropft in einen Ueberschuss einer konz. kochenden Lsg. von Na_2CO_3 eine Lsg.

von $ThCl_4$ oder $Th(NO_3)_4$, wobei unter Entwickelung von CO_2 Flocken gebildet werden, die sich beim Umrühren sogleich wieder lösen. Durch Zusatz von Weingeist bis zur beginnenden Trübung fällt das Salz. Mikroskopische, sehr glänzende Kryst., zersetzlich durch H_2O (Cleve, J. **1874**. 261; l. c.). Von Salzen mit organischen Säuren sind bekannt:

Thoriumformiat $(CHO.O)_4Th.3H_2O$, platte, tafelförmige Prismen (Chydenius, J. **1863**. 194; l. c.; Cleve l. c.).

Thoriumacetat, mikroskopische, feine Nadeln, schwerlösl. in H_2O, unlösl. in Essigsäure (Chydenius l. c.; Cleve l. c.).

Thoriumoxalat $(C_2O_4)_2Th.2H_2O$, unlösl. in H_2O, kaum lösl. in Oxalsäure oder verd. Mineralsäuren (Chydenius l. c.; Cleve l. c.).

Natriumthoriumoxalat $(C_2O_4)_2Th.2K_2C_2O_4.4H_2O$, zersetzlich durch H_2O (Cleve l. c.).

Thoriumtartrat $(C_4H_4O_4)_4ThO_8(OH)_4.5H_2O$, weisses Pulver (Chydenius l. c.; Cleve l. c.).

Kaliumthoriumtartrat $(C_4H_6O_6)_3ThK_3$ (Cleve l. c.).

Thoriumcitrat (Chydenius l. c.).

Ferrothoriumcyanid, Thoriumferrocyanid $ThFe(CN)_6.4H_2O$, weisses Pulver (Cleve, J. **1874**. 261; l. c.).

Platinthoriumcyanid, Thoriumplatincyanid $ThPt_2(CN)_8.16H_2O$, gelbgrüne, rhombische Prismen, llösl. in heissem, wlösl. in kaltem H_2O (Cleve, J. **1874**. 261; l. c.).

Thoriumrhodanid. $Th(OH)_4$ löst sich in HSCN auf. Die Lsg. hinterlässt beim Verdampfen eine klebrige Masse (Cleve l. c.).

Thoriumrhodanidcyanquecksilber $Th(OH)_3SCN.Hg(CN)_2H_2O$ bildet sich als amorpher Niederschlag beim Fällen einer Lsg. von $Th(OH)_4$ in HSCN mittelst $Hg(CN)_2$ in der Hitze.

$\mathbf{Th(OH)(SCN)_3.2Hg(CN)_2.12H_2O}$ bildet sich beim Erkalten des Filtr. der vorigen Verbindung. Perlmutterglänzende Schuppen (Cleve l. c.).

Thorium und Silicium.

Thoriumsilikate. $\mathbf{ThOSiO_2}$ findet sich natürlich als Orangit und als Thorit, den beiden Mineralien, welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Th-Verbindungen dienen. Bildet sich beim Zusammenschmelzen von ThO_2 mit SiO_2 unter Zusatz von $CaCl_2$ als Flussmittel bei Rothglut. Kleine, prismatische Kryst., unlösl. in Säuren, zersetzlich durch $KHSO_4$. SG. 6,82 bei 16°, Krystallform orthorhombisch.

$\mathbf{ThO_2.2SiO_2}$ bildet sich wie die vorige Verbindung (s. d.), jedoch bei weitaus höherer T. (1100°). Trikline Kryst., unlösl. in Säuren und $KHSO_4$. SG. 5,56 bei 25° (Troost und Ouvrard, B. **20**. 534c; C. r. **105**. 225).

Thoriumsiliciumfluorid. Behandelt man $Th(OH)_4$ mit H_2SiFl_6, so bildet sich eine kryst., halbdurchscheinende Masse (Cleve l. c.).

Thorium und Bor.

Thoriumborat, weisser, flockiger Niederschlag (Berzelius l. c.).

Thorium und Chrom.

Thoriumchromat $Th(CrO_4)_2.8H_2O$ bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von $Th(OH)_4$ in H_2CrO_4 oder einer Lsg. von $ThCl_4$ in H_2CrO_4. Gelbes, kryst. Salz (Chydenius, J. **1863**. 194; P. A. **119**. 43).

Basisches Thoriumchromat fällt auf Zusatz von NH_3 zu einem Gemenge der Lsgn. von $K_2Cr_2O_7$ und $ThCl_4$ (Chydenius l. c.).

Thorium und Molybdän.

Thoriummolybdat bildet sich beim Fällen einer Th-Salzlsg. mit Alkalimolybdat. Weisser, flockiger, in HCl lösl. Niederschlag (Berzelius l. c.; Chydenius l. c.).

Thorium und Wolfram.

Thoriumwolframat bildet sich durch Fällen einer Th-Salzlsg. mit wolframsauren Alkalien. Weisser, flockiger Niederschlag (Berzelius l. c.).

Richard Lorenz.

Alphabetisches Sachregister.





